

明 細 書

近赤外線吸収フィルムおよびその製造方法、近赤外線吸収フィルムロールおよびその製造方法、並びに近赤外線吸収フィルター

技術分野

本発明は、可視光線領域の透過率が高く、経時変化が少なく、かつ、塗膜外観が均一で、ディスプレイ用フィルターに好適な近赤外線吸収フィルムおよびその製造方法、また長尺フィルムにおいて色調等の変動の少ない近赤外線吸収フィルムロールおよびその製造方法、並びに該フィルムを用いた近赤外線吸収フィルターに関するものである。

背景技術

近赤外線を吸収する能力を有するフィルムは、近赤外線を遮断し、可視光を透過させる性質を有しており、近赤外線吸収フィルターとして各種の用途に使用されている。

例えば、近年、薄型大画面ディスプレイとしてプラズマディスプレイが注目されているが、プラズマディスプレイから放出される近赤外線により、近赤外線リモコンを使用する電子機器が誤動作を起こす問題があるため、プラズマディスプレイの前面に上記の近赤外線吸収フィルターを配設し、これらの誤動作の防止を図っている。

従来から、近赤外線吸収フィルターには、（１）燐酸系ガラスに、銅や鉄などの金属イオンを含有したフィルター、（２）基板上に屈折率の異なる層を積層し、透過光を干渉させることで特定の波長を透過させる干渉フィルター、（３）共重合体に銅イオンを含有するアクリル系樹脂フィルター、（４）樹脂に色素を分散または溶解させた層を基材に積層したフィルター等が使われてきた。

これらの中で、（４）のフィルターは、加工性、生産性が良好で、光学設計の自由度も比較的大きく、各種の方法が提案されている。例えば、特開２００２－８２２１９号公報、特開２００２－２１４４２７号公報、特開２００２－２６４２７８号公報、特開２００２－３０３７２０号公報、特開２００２－３３３５１７号公報、特開２００３－８２３０２号公報、特開２００３－９６０４０号公報、特開２００３－１１４３２３号公報等である。

しかしながら、これらの方法の中には、プラズマディスプレイから放出される近赤外線を十分に遮断する能力を有し、かつ、長時間の使用でも経時変化のないものがある。

るが、近年のプラズマディスプレイの高輝度化、ハイビジョン放送による高精細化や高画質化に対して、近赤外線吸収層の塗膜外観が十分に満足できるものではなかった。近赤外線吸収層の塗膜外観は、直径 $300\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $100\mu\text{m}$ のサイズの欠点を存在しないようにしなければならない。大きさが $300\mu\text{m}$ 以上の欠点は、プラズマディスプレイの前面に設置すると輝点の様になり、欠点が顕著化される。 $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 未満の欠点も粘着加工等の貼り合せにより、レンズ効果で欠点が強調される場合があり、できるだけ欠点が塗膜に存在しないようにしなければならない。また、塗膜の薄いスジ、ムラ等もディスプレイ前面では顕著化されて問題となる。

また、フィルターは、近赤外線吸収能を有すること以外にも、可視光線領域に特定吸収を付与する色調調整、反射防止性、表面の耐傷付き性等の他の機能を有する必要がある。さらに、紫外線吸収能をフィルターに付与することが提案されている。これは、近赤外線吸収フィルターに外部から入射する光には紫外線が含まれることが多いが、この紫外線が近赤外線吸収色素の劣化を引き起こし、近赤外線吸収フィルターの特性の経時劣化の原因となるからである。

これらの機能をフィルターに付与するため、例えば、各種機能を有した機能層を多層化した多層タイプの近赤外線吸収フィルムが開示されている（WO 97/38855号公報）。この公報においては、近赤外線吸収能以外の機能を有した層としては、電磁波吸収層、反射防止層および紫外線吸収層が開示されているが、詳細に記載されているのは電磁波吸収層と反射防止層についてであり、紫外線吸収層に関しては、発明の詳細な説明や実施例において全く触れられていない。詳細に記述されている電磁波吸収層と反射防止層の多層化に関しては、それぞれの機能を有する機能体を近赤外線吸収フィルムとを貼り合わせる方法で実施されている。

また、帯電防止層を含む反射防止機能および紫外線吸収層を複合した近赤外線カットフィルムをプラズマディスプレイパネル表面に直接貼り付けるプラズマディスプレイパネル直貼り用フィルターが開示されている（特開2002-189423号公報）。この公報においては、帯電防止層を含む反射防止機能を有するフィルムと、近赤外線カットフィルムとを紫外線吸収剤を含有する透明性接着（粘着）剤層によって貼り合わされ、さらに近赤外線カットフィルムの表面に透明感圧接着（粘着）剤層を複合した構成が開示されている。

また、近赤外線吸収剤がニッケル錯体化合物に限定されてはいるが、紫外線吸収層およびハードコート層を積層したフィルターが開示されている（特開2003-49

04号公報)。この技術においても、紫外線吸収剤含有フィルムと近赤外線吸収色素含有シートとを貼り合わせている。

これらの貼り合わせによる複合型のフィルターに関する従来技術では、粘着層を介して貼り合わせるにより、界面が増加し、その結果光学特性が低下するという問題があり、貼り合わせの工程が必要であり経済的に不利であるという課題が残されている。また、フィルターの総厚みが厚くなるため、ディスプレイ等の被貼着体への貼着作業性が劣るという問題がある。

近赤外線吸収フィルター中の近赤外線吸収色素の紫外線劣化を防止して、さらに多機能化を目指した技術として、特開2002-138203号公報に、反射防止膜、透明性基体、近赤外線遮蔽層、透明性粘着層の順に積層されてなる近赤外線遮蔽用積層体が開示されている。この透明性粘着層を用いて、ディスプレイ等の透明性硬質基板に積層体を固着するのであるが、この公報には、近赤外線吸収色素の劣化抑制を目的として、該透明性粘着層を構成する透明性粘着組成物に紫外線吸収剤を含有させることが好ましい旨、開示されている。しかし、実際のフィルターの使用態様では、透明性粘着層は、近赤外線遮蔽層よりもディスプレイ側に位置することとなり、紫外線は可視光線などと共に反射防止層側から入射するため、入射紫外線を近赤外線吸収色素に当たる前に吸収するといった作用は発揮し得ない構成となっている。よって、入射紫外線による近赤外線吸収色素の劣化抑制という要求には応えられないのが現状である。

ところで、近年のプラズマディスプレイの高輝度化、ハイビジョン放送による高精細化や高画質化に対して、上記の基本特性のみならず、画面全体にわたって色調の変動が小さいことはもちろんのこと、製品間の色調の変動も極力小さいこと、並びに近赤外線吸収層の塗膜外観が優れていることも重要になっている。しかし、上記各公報には、特に長尺の近赤外線吸収フィルムに対して、色調の変動や塗膜外観を改善する方法に関しては記載も示唆もされていない。

また、特開2002-341132号公報には、プラズマディスプレイも大画面化の傾向にあるため、こうした大画面ディスプレイに適用した際に、光線透過率や色斑が少なくなるようなものとして、フィルムの長手方向における特定波長の光線透過率の変動が少ない波長制御フィルムが提案されている（例えば、特開2002-341132号公報）。この技術は、光線吸収層をフィルムに塗布後、乾燥または冷却前に特定波長のレーザー光を照射し、その透過強度の変動が小さくなるようにマイクログラフィアの回転数を制御することにより塗布量を均一にし、プラズマディスプレイなど

の大画面に貼り付けた際に、画面内の光線透過率や色斑を少なくするというものである。しかし、この方法では、フィルムの長手方向（MD方向）の色調の変動をある程度制御することはできるが、フィルム幅方向（TD方向）での色調の変動抑制は十分ではない。また、マイクログラビアの回転数による塗工量の制御だけでは、長尺の近赤外線吸収フィルムに対して色調の変動を高度に低減することは困難であり、さらに外観に関しては満足のいくものではなかった。

本発明の目的は、近赤外領域において幅広い吸収能を有し、可視光領域の光線透過率が高く、光学特性の経時変化が少なく、かつ、近年のディスプレイの高輝度化、ハイビジョン放送による高精細化や高画質化に対応し得る塗膜外観に優れた近赤外線吸収フィルムおよび近赤外線吸収フィルターを提供することにある。また、本発明では、大型画面内や製品間で、外観や光学性能のばらつきを防ぐことのできる近赤外線吸収フィルムの製造方法および近赤外線吸収フィルムロールの製造方法の確立をも課題としている。

発明の開示

本発明の近赤外線吸収フィルムは、透明基材フィルム上に、波長800nmから波長1200nmの範囲に極大吸収を有する近赤外線吸収色素と樹脂を含有する組成物からなる近赤外線吸収層を設けた近赤外線吸収フィルムであって、前記組成物中にHLBが2から12の範囲の界面活性剤が0.01質量%以上2.0質量%以下含まれているところに特徴を有する。なお、本発明でいう「フィルム」は、所謂「シート」も含む概念である。この他、上記本発明の近赤外線吸収フィルムを用いたプラズマディスプレイ用前面フィルターも、本発明に包含される。

また、本発明の近赤外線吸収フィルムの製造方法は、透明基材フィルム上に、近赤外線吸収色素、樹脂、界面活性剤および有機溶剤を含む塗布液を、塗布し、乾燥させて近赤外線吸収層を形成させる近赤外線吸収フィルムの製造方法であって、前記界面活性剤としてHLBが2から12の界面活性剤を用いると共に、この界面活性剤は前記塗布液の固形分に対し0.01質量%以上2.0質量%以下含まれていることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実験5から8で用いたリバースグラビアコート方式の塗布装置の模式図である。

図 2 は、本発明の近赤外線吸収フィルムの構成例を示す模式図である。

図 3 は、本発明の近赤外線吸収フィルムの構成例を示す模式図である。

図 4 は、本発明の近赤外線吸収フィルムの構成例を示す模式図である。

図 5 は、実施例 9-1-1 で作製した近赤外線吸収フィルム No. 1 の分光特性を示すグラフである。

(符号の説明)

- 1 塗布液塗布前の透明基材
- 2 グラビアロール
- 3 液供給パン
- 4 ドクターブレード
- 5 塗布液塗布後の透明基材
- 10 基材フィルム
- 20 第 1 の密着性改質層
- 30 近赤外線吸収層

発明を実施するための最良の形態

本発明の近赤外線吸収フィルムは、構成要素として、透明基材フィルムと、近赤外線吸収層を必須的に備えるものである。以下、本発明を詳細に説明する。

[透明基材フィルム]

本発明の近赤外線吸収フィルムの透明基材としては、ガラスもあり得るが、高い透明性が確保できる点や、コスト、取り扱い性の容易さの点から、プラスチックフィルムが好ましい。具体的には、ポリエステル系、アクリル系、セルロース系、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレンや、その他の共重合タイプのもの）、ポリ塩化ビニル系、ポリカーボネート、フェノール系、ウレタン系、の各種樹脂フィルムなどが挙げられる。中でも、耐熱性、柔軟性のバランスが良好である点でポリエステル系フィルムが好ましく、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムがより好ましく、最も好ましいのは二軸延伸 PET フィルムである。

透明基材フィルムの「透明」とは、全光線透過率が 80% 以上、好ましくは 90% 以上であることを意味している。また、基材フィルムのヘーズは、5% 以下であることが好ましく、2% 以下であることがより好ましい。基材フィルムの透明性が劣る場合には、ディスプレイの輝度を低下させる他、画像のシャープさが不良となる。なお、

上記全光線透過率およびヘーズは、J I S - K 7 1 3 6 に規定の方法により測定される値である。

ポリエステル系フィルムに用いられるポリエステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸またはそのエステルと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどのグリコールについてエステル化反応あるいはエステル交換反応を行い、ついで重縮合反応させて得られる物が挙げられ、通常はポリマーチップの形態で供給される。上記ポリエステル系フィルムとしては、このポリマーチップを溶融し、Tダイからシート状に押出して未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムの少なくとも一軸方向（好ましくは二軸方向）に延伸し、次いで熱固定処理、緩和処理などを行うことで製造されるフィルムが一般的である。

ポリエステル系フィルムとしては、強度などの観点から、二軸延伸フィルムが特に好ましい。延伸方法としては、チューブラ延伸法、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法などが一般的であるが、得られるフィルムの平面性、寸法安定性、厚み斑などの点で逐次二軸延伸法が推奨される。逐次二軸延伸フィルムは、例えば、ポリエステル系未延伸フィルムの長手方向に、ポリエステルのガラス転移温度 (T_g) $\sim T_g + 50^\circ\text{C}$ で、2.0 \sim 5.0 倍にロール延伸し、引き続き、幅方向について、テンターを用いて $120 \sim 150^\circ\text{C}$ で 1.2 \sim 5.0 倍に延伸し、さらに二軸延伸後に 220°C 以上の温度で熱固定処理を行い、次いで幅方向に 3 \sim 8 % 緩和させることで製造される。また、フィルムの長手方向の寸法安定性をさらに改善するために縦弛緩処理を併用してもよい。

基材フィルムの構成要素として最適な二軸延伸 PET フィルムは、例えば、以下の製造方法により得られる。なお、下記の製造方法は、代表例に過ぎず、本発明のフィルムに用いられる基材フィルムが、下記方法によって製造されたものに限定される訳ではない。

PET 樹脂ペレットを十分に減圧乾燥した後、押出機に供給し、Tダイから約 280°C の溶融 PET 樹脂をシート状に押出し、回転冷却ロールを用い、静電印加法によって該シート状溶融 PET 樹脂を冷却固化させて未延伸 PET フィルムとする。この未延伸 PET フィルムは単層構成でもよく、共押出法による複層構成でも構わない。

上記の未延伸 PET フィルムを、 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ に加熱したロールで長手方向に 2.5 \sim 5.0 倍に延伸して一軸延伸 PET フィルムとする。さらに一軸延伸フィルムの端部をクリップで把持し、 $70 \sim 140^\circ\text{C}$ に加熱された熱風ゾーンに導き、幅方向に

2. 5～5. 0倍に延伸する。引き続き160～240℃の熱処理ゾーンに導いて1～60秒間熱処理し、結晶化を完了させれば、二軸延伸PETフィルムを得ることができる。

基材フィルムには、ハンドリング性（例えば、近赤外線吸収層の積層後の巻き取り性）を向上させる目的で、粒子を含有させて表面に突起を形成させることが望ましい。粒子としては、シリカ、カオリナイト、タルク、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、硫酸バリウム、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタンなどの無機粒子；アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ベンゾグアナミン・ホルマリン縮合物などの有機粒子；が挙げられる。フィルムの透明性を維持するためには、基材フィルム中の粒子の含有量を少なくすること、例えば1ppm以上1000ppm以下にすることが好ましい。さらに、透明性を維持するためには、基材樹脂と屈折率の近い粒子を選択することが望ましい。また、基材フィルムには、必要に応じて各種機能を付与するために、着色材、耐光剤（紫外線防止剤）、色素、帯電防止剤などの各種添加剤を含有させてもよい。

基材フィルムは、単層構造であってもよく、例えば、2層以上（2層、3層、4層など）の積層構造であってもよい。積層構造の場合には、各層の機能を独立して設計することができるといった利点がある。例えば、2層構造の場合には、近赤外線吸収フィルムの近赤外線吸収層の反対面の表層となる層を薄層とし、該層にのみ上記粒子を含有させて表面に凹凸を形成し、該表層と近赤外線吸収層の間となる層（中心層）は厚層として、該層には上記粒子を実質的に含有させない構成とすることで、粒子の含有量を低減して透明性を向上させつつ、高度なハンドリング性を確保できる。

上記の「粒子を実質的に含有させない」状態とは、外部から不可避免的に混入する粒子を除き、積極的に粒子を含有させていない状態のことであり、例えば無機粒子の場合には、蛍光X線法で定量分析を行った際に、検出限界以下となるような状態のことである（本明細書において、以下同じ）。

積層構造の基材フィルムの製造方法は特に制限されないが、生産性を考慮すると、各層の原料を別個の押出機から押出し、1つのダイスに導いて積層構造の未延伸フィルムとし、これに上記の延伸を施すといったいわゆる共押出法が好ましく採用できる。

基材フィルムの厚みは素材により異なるが、ポリエステルフィルムを用いる場合には、35μm以上が好ましく、より好ましくは50μm以上、特に好ましくは100μm以上である。一方、厚みの上限は、260μm以下が好ましく、より好ましくは200μm以下である。厚みが薄い場合には、ハンドリング性が不良となるばかりか、

近赤外線吸収層の残留溶媒を少なくなるように乾燥時に加熱した場合に、フィルムに熱シワが発生して平面性が不良となりやすい。一方、厚みが厚い場合にはコスト面で問題があるだけでなく、ロール状に巻き取って保存した場合に巻き癖による平面性不良が発生しやすくなる。

後述する近赤外線吸収色素の中には、太陽光線の中に含まれる紫外線により分解を促進されるものがあるため、近赤外線吸収フィルムの基材フィルムとして、紫外線をカットする機能（耐光性）を有する基材フィルムを用い、近赤外線吸収フィルムの近赤外線吸収層をディスプレイ側に配置したフィルター構成にすることが好ましい。

基材フィルムに耐光性を付与するためには、基材フィルム中に紫外線吸収剤を含有させることが好ましい。紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤と無機系紫外線吸収剤が挙げられるが、透明性の観点から有機系紫外線吸収剤が好ましい。有機系紫外線吸収剤としては、公知のものがいずれも使用できるが、中でもベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、環状イミノエステルが好適であり、特に耐熱性の点から環状イミノエステルが好ましい。また、前記の紫外線吸収剤を2種以上併用してもよい。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシヘキシル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチル-3'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-メトキシ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-シアノ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-ニトロ-2H-ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシ

ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセトキシエトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5, 5'-ジスルホベンゾフェノン・2ナトリウム塩などが挙げられる。

環状イミノエステル系紫外線吸収剤としては、2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス(4H-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2-メチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(1-又は2-ナフチル)-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(4-ビフェニル)-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-ニトロフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-m-ニトロフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-ベンゾイルフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-メトキシフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-o-メトキシフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-シクロヘキシル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-(又はm-)フタルイミドフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス(4H-3, 1-ベンゾオキサジノン-4-オン) 2, 2'-ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-エチレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-テトラメチレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-デカメチレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(4, 4'-ジフェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2, 6-又は1, 5-ナフタレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2-メチル-p-フェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2-ニトロ-p-フェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2-クロロ-p-フェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(1, 4-シクロヘキシレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、1, 3, 5-ト

リ (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル) ベンゼン等が挙げられる。

また、1, 3, 5-トリ (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル) ナフタレン、および2, 4, 6-トリ (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル) ナフタレン、2, 8-ジメチル-4H, 6H-ベンゾ (1, 2-d; 5, 4-d') ビス- (1, 3)-オキサジン-4, 6-ジオン、2, 7-ジメチル-4H, 9H-ベンゾ (1, 2-d; 5, 4-d') ビス- (1, 3)-オキサジン-4, 9-ジオン、2, 8-ジフェニル-4H, 8H-ベンゾ (1, 2-d; 5, 4-d') ビス- (1, 3)-オキサジン-4, 6-ジオン、2, 7-ジフェニル-4H, 9H-ベンゾ (1, 2-d; 5, 4-d') ビス- (1, 3)-オキサジン-4, 6-ジオン、6, 6'-ビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ビス (2-エチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-メチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-メチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-エチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-エチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ブチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ブチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-オキシビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-オキシビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-スルホニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-スルホニルビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-カルボニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-カルボニルビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-メチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-メチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-ビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-エチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-オキシビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-スルホニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-カルボニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オ

ン)、6, 7'-ビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-ビス(2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-メチレンビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-メチレンビス(2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)なども、環状イミノエステル系紫外線吸収剤として使用可能である。

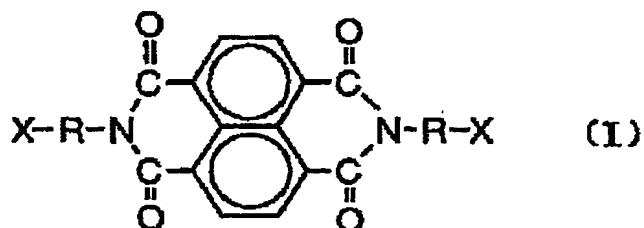
前記紫外線吸収剤は熱分解開始温度が290℃以上であることが、基材フィルムの製膜時の工程汚染を少なくする上で好ましい。熱分解開始温度が290℃未満の紫外線吸収剤を含有するポリエステルを熔融し、シート状に回転冷却ロールに押出した際に、紫外線吸収剤の分解物が前記ロールに付着し、次いでフィルムに再付着して、フィルムにキズがつき、光学的な欠点となりやすいため好ましくない。

基材フィルム中に紫外線吸収剤を配合する目的は、本発明の近赤外線吸収フィルムの主機能である近赤外線吸収能を発現させる近赤外線吸収層の外光に対する耐光性を改善することにある。すなわち、近赤外線吸収層に含有される近赤外線吸収色素が、外光中に含まれる紫外線によって劣化することを抑制する作用を発現することにある。

具体的には、紫外線吸収剤を含有する層は、例えば波長380nmにおける透過率が10%以下であることが好ましい。波長390nmにおける透過率が10%以下であることがより好ましく、波長400nmにおける透過率が10%以下であることが特に好ましい。こうした特性を満足する低分子タイプの紫外線吸収剤の含有量は、紫外線吸収層の構成樹脂に対し、0.1~4質量%であることが好ましく、0.3~2質量%であることがより好ましい。紫外線吸収剤量が少なすぎると紫外線吸収能が小さくなり、多すぎるとフィルムが黄変する場合や、フィルムの製膜性が低下する場合があるので好ましくない。

また、紫外線吸収剤として高分子タイプのものを用いることも、フィルム表面へのブリードによる問題を回避する点で推奨される。また、フィルムへのブリードアウトが低減されることで、積層される他の層との密着性も高まる。高分子タイプの紫外線吸収剤とは、紫外線吸収剤として有用な骨格を側鎖に有するポリマーのことを意味する。ポリエステルとの相溶性を考慮すると、ポリエステル系紫外線吸収剤やアクリル系ポリマー紫外線吸収剤が好ましい。例えば、ポリエステルが、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールおよび／または1,4-ブタンジオールを主成分とし、さらに共重合成分として一般式(I)で示されるナフタレンテトラカルボン酸ジイミドと一般式(II)で示されるナフタレンジカルボン酸から合成されたポリエステル系紫外線吸収剤(三菱化学製、ノバペックス U-11

0) や、2- (2-ヒドロキシシルフェニル) ベンゾトリアゾール骨格を側鎖に有するアクリル系ポリマー (BASF製、UVA-1635) などが、目的とする紫外線吸収特性に加えて、透明性などの特性も保持できる点で好ましい。



上記一般式 (I) において、Rは有機残基 (アルキレン基など)、Xはヒドロキシル基などを表す。



高分子タイプの紫外線吸収剤の含有量は、紫外線吸収層の構成樹脂に対し、0.1～20質量%とすることが好ましく、0.5～15質量%とすることが更に好ましい。紫外線吸収剤量が少なすぎると紫外線吸収能が小さくなり、多すぎるとフィルムが黄変する場合や、フィルムの製膜性が低下する場合があるので好ましくない。

基材フィルムにおいては、少なくとも3層 (3層、4層、5層など) の積層構造を採用し、その両表層には紫外線吸収剤を実質的に含有させずに、中間の層 (基材中間層) を紫外線吸収層とすることが好ましい。

単層構造の基材フィルムに紫外線吸収剤を含有させた場合、製膜時の押出工程において、紫外線吸収剤が昇華して、ダイスの吐出口や、シート状に熔融押出されたポリエステルを冷却するために用いる冷却ロール、延伸に用いるテンターなどに付着し、これが更に押出されてくる熔融ポリエステルに付着して、光学欠点の原因となることがある。しかしながら、上記の積層構造を有する基材フィルムを採用することで、フィルム製造時に中間層に含有されている紫外線吸収剤がフィルム表面にブリードアウトすることを飛躍的に抑制することができる。そのため、ダイスの吐出口や冷却ロール、テンターなどの汚染が軽減され、該汚染に起因するフィルムの欠点の発生が抑制される。また、紫外線吸収剤のブリードアウトによる、各層間の密着性の低下も抑制

される。

基材フィルムを構成するポリエステルフィルムが3層構造の場合には、基材中間層のみが紫外線吸収剤を含有する。4層以上の場合には、両表層を除くいずれか1以上の層が紫外線吸収剤を含有していればよく、両表層を除く全ての層が含有していても構わない。なお、両表層における「紫外線吸収剤を実質的に含有していない」の「実質的に」とは、紫外線吸収剤を含有する層からブリードしたものが両表層に拡散する場合など、不可避免的に紫外線吸収剤が混入する場合を除く趣旨である。最も好ましい基材フィルムは、3層構造で、基材中間層が紫外線吸収層の構成である。

積層構造の基材フィルムの積層の厚み比率は限定なく任意であるが、両表層の厚みが、夫々全厚みの3%以上、より好ましくは5%以上であって、15%以下、より好ましくは10%以下であることが好ましい実施態様である。両表層のうち、いずれか一方でも、その厚みが小さすぎる場合には、紫外線吸収剤の昇華およびブリードアウトを十分に防止することができないことがある。また、いずれか一方でも、その厚みが大きすぎる場合には、紫外線吸収剤の昇華・ブリードアウトの防止効果が飽和するばかりか、紫外線吸収剤の含有量とのバランスによっては、フィルムの平面視における紫外線吸収剤濃度（単位面積当たりの存在量）が低下し、紫外線吸収効果が不十分となることがあるため、好ましくない。

積層基材フィルムの各層はポリエステルで構成されていることが望ましく、これらのポリエステルは、全て同種であっても、全て異種であっても、一部の層のみが同種であっても構わないが、生産管理の容易さや屑樹脂の回収などの点より、同種で、且つ全ての層にPETを用いることが好ましい実施態様である。

なお、積層基材フィルムの多層化により発現する紫外線吸収剤のフィルム厚み方向での偏在度合いは、表面IR分析法を用いて評価することができる。評価方法の詳細は実施例の評価方法において記述するが、多層化による効果は本評価法により得られる数値で管理することが好ましい。フィルムの厚み方向における紫外線吸収剤の偏在度合いは、積層基材フィルムの両表層と他の層（基材中間層）の厚み比に大きく影響されるが、同じ厚み比でも、例えば、製膜のフィルター後の溶融樹脂移送管やフラットダイスの樹脂温度などによっても変化する。上記評価法によって得られる紫外線吸収剤の偏在度としては、0.20以下であることが好ましく、0.10以下であることがより好ましく、0.05以下であることが特に好ましい。

ポリエステルフィルムへの紫外線吸収剤の配合方法は限定されないが、ポリエステルの重合時、または溶融押出時に配合することが好ましい。その際、紫外線吸収剤を

含有するマスターバッチペレットを予め作製して、これにより添加することが好ましい実施態様である。例えば、好ましい実施態様として以下の方法が例示される。まず、ポリエステルと紫外線吸収剤とをブレンドしマスターバッチペレットを調製する。このマスターバッチペレットは、易滑性付与を目的とした粒子を実質的に含有していないペレットである。このマスターバッチペレットと、バージンのポリエステルペレットとを混合した原料ペレットを十分に真空乾燥した後、押出機に供給し、フィルム状に熔融押出し、キャストイングロール上で冷却固化せしめて未延伸ポリエステルフィルムを製膜する。各層の積層には、夫々の層を構成するポリエステルペレットを別個の押出機から押出し、1つのダイスに導いて積層構造の未延伸フィルムとする共押出法が好ましく採用できる。

上記押出の際、押出機熔融部、混練り部、ポリマー管、ギアポンプ、フィルターまでの樹脂温度は280～290℃、その後のポリマー管、フラットダイまでの樹脂温度は270～280℃とすることが、紫外線吸収剤のダイス吐出口での昇華、冷却ロールの汚染を防止する点で好ましい。

また、熔融ポリエステルが約280℃に保たれた任意の場所で、ポリエステル中に含まれる異物を除去するために高精度濾過を行うことが望ましい。こうした異物が基材フィルムに残存すると、近赤外線吸収フィルターとしてプラズマディスプレイに適用した際に、光学欠点の原因となり、また、近赤外線吸収フィルター製造の際に、光学欠点の原因となるキズの発生要因にもなる。

熔融ポリエステルの高精度濾過に用いられる濾材は、特に限定はされないが、ステンレス鋼焼結体の濾材であれば、Si、Ti、Sb、Ge、Cuを主成分とする凝集物、および高融点有機物の除去性能に優れることから好適である。さらに、濾材の濾過粒子サイズ（初期濾過効率95%）は、20μm以下であることが好ましく、15μm以下であることがより好ましい。濾材の濾過粒子サイズ（初期濾過効率95%）が20μmを超えると、上記光学欠点の原因やキズの発生要因となるような20μmを超える大きさの異物が十分除去できない。濾材の濾過粒子サイズ（初期濾過効率95%）が20μm以下の濾材を用いて熔融樹脂の高精度濾過を行うことにより、生産性が低下する場合があるが、粗大粒子による突起が少なく、近赤外線吸収フィルター製造時にキズ発生が抑制され得るフィルムを得る上では推奨される。

原料ポリエステル中に存在する異物が残存していたり、製膜時に熔融ポリエステルからブリードアウトしてダイス吐出口などを汚染している紫外線吸収剤がフィルムに付着したりすると、製膜時の延伸工程でこの異物や紫外線吸収剤（以下、纏めて「異

物など」という)の周囲でポリエステル分子の配向が乱れ、光学的歪みが発生する。この光学的歪みのため、実際の異物などの大きさよりもかなり大きな欠点として認識されるため、著しく品位が損なわれることがある。例えば、大きさ $20\mu\text{m}$ の異物などでも、光学的には $50\mu\text{m}$ 以上の大きさとして認識され、さらには $100\mu\text{m}$ 以上の大きさの光学欠点として認識される場合もある。また、フィルムの透明性が高くなるほど、微小な異物などによる光学欠点はより鮮明となる傾向にある。フィルムが厚手になるほど、平面視でのフィルム単位面積当たりの異物などの含有量が薄手のフィルムより多くなる傾向にあり、一層この問題は大きくなる。よってポリエステル中の異物などは、できる限り除去することが好ましく、上記の各種手法の採用が推奨される。

得られた未延伸フィルムを $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ に加熱したロールで長手方向(縦方向:積層フィルム製造時の走行方向)に $2.5\sim 5.0$ 倍延伸し、一軸配向フィルムとする。引き続いて、フィルムの端部をクリップで把持して $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ に加熱された熱風ゾーンに導き、幅方向に $2.5\sim 5.0$ 倍に延伸し $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ にて熱処理し、この熱処理工程中で必要に応じて幅方向に 3% 程度に弛緩処理することにより、積層基材フィルムが得られる。

上記方法により得られる積層ポリエステルフィルムは、表面に存在する深さ $1\mu\text{m}$ 以上、長さ 3mm 以上のキズが $100\text{個}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。上記キズの個数は $30\text{個}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{個}/\text{m}^2$ 以下であることが特に好ましい。上記キズの個数をこのような範囲とすれば、光学欠点による問題が生じない。

フィルムのキズの発生を防止する手法としては、(a)フィルム表面そのものやロール表面、特にフィルムと接触するロール表面にキズの原因となる「欠点」を発生させないこと、(b)接触するロールの表面上でフィルムが縦方向および横方向にずれないようにすることが挙げられる。上記の「欠点」とは、ロール表面に形成されるキズ、堆積物、付着物、異物などの、フィルムと接触することによりフィルムに微細なキズを発生させる全ての要因を指す。よって、これらの欠点を無くすことで、フィルム表面へのキズの発生を低減できる。上記欠点の発生を防止するためには、例えば、下記に挙げる方法を採用することができる。

上記フィルム製造時に用いるロールの表面粗度を R_a で $0.1\mu\text{m}$ 以下とする方法や、堆積物、付着物、異物などのキズ発生要因のロール表面への堆積を防止するため、縦延伸工程の予熱入口のロールと冷却ロールにロールクリーナーを設置する方法が挙

げられる。

また、上記フィルム製造工程におけるクリーン度をクラス1000以下（1立方フィート当たりの体積中に0.5 μ m以上の粒子が1000個以下）とする方法があり、特にロール周りはクラス100以下、キャスト工程で反ロール面を冷却するための送風冷却装置についてもクラス100以下のクリーンエアを使用することが好ましい。

さらに、上記フィルム製造前に、研磨材を用いてロール上の欠陥を削り取る作業などによりロールの掃除を行う方法も挙げられる。また、静電気の発生によってフィルムがゴミなどを吸着し、欠点となることを避けるため、フィルムの帯電量が全工程で ± 1500 V以下になるよう除電装置を設ける方法も挙げられる。二軸配向積層ポリエステルフィルムのキャストから後述するテンターまでの工程はキズが主に発生し、易い工程であり、この区間をコンパクトにレイアウトし、通過時間を5分以下にすることも欠点の発生抑制に寄与し得る。

ロールについては、ロール表面に水膜を形成させたり、エアフローティングタイプのロールを用いたりすることで、フィルムにロール表面の欠点が直接接触しない構造にすることができる。また、フィルムから析出するオリゴマー量を1000 ppm以下とすることで、ロール表面への欠点の付着を減少させ、ロール表面の欠点を低減することができる。

さらに、延伸後の巻き取り工程において、フィルムの幅方向の端部側の表面を突起付きのローラで押圧して、その部分に凹凸部を形成すると共に、該凹凸部が形成されたフィルムを巻き取り機構でロール状に巻き取るよう構成し、さらに該突起付きのローラにおける突起を先窄まり状に形成し、該突起の頂部に丸みをつけ、その頂面の曲率半径を0.4 mm以下に設定することで、フィルムの巻き取り装置において、フィルムと欠点が接触しないようにすることもできる。

また、ロール表面上で、フィルムがずれないようにすることもキズ発生防止方法として有効である。例えば下記に挙げる方法が採用可能である。例えば、ロールを小径化すること、サクションロールの使用、静電密着、パートニップの密着装置を使用するなどしてフィルムのロールへの密着力を増大させることにより、長いキズの発生を抑えることができる。特にロールを小径化することは、フィルムのずれ量の細分化にもなり、長いキズの発生防止に寄与し得る。また、キズの多くはロール幅方向の端部に向かうほど、長さおよび頻度が増加し、ロール幅方向の端部においてはキズのない部分を得ることが困難であるため、キズの少ないロール幅方向の中央付近をトリミングすることで、キズの少ないフィルムを得ることが可能となる。

また、縦方向キズまたは横方向キズの発生要因としては、夫々フィルムの縦方向または横方向での、膨張、収縮などの変形も挙げられる。これらのフィルムの変形は、主としてフィルムの温度変化によって生じる。よって、例えば、ロール表面でのフィルムの温度変化を抑制することで、こうした温度によるフィルム変形量を小さくでき、縦方向キズや横方向キズの発生を防止できる。具体的には、ロール1本当たりでのフィルムの温度変化を40℃以下、好ましくは30℃以下、さらに好ましくは20℃以下、さらに一層好ましくは10℃以下、特に好ましくは5℃以下とすることが推奨される。該ロール表面でのフィルムの温度変化を抑制する方法としては、例えば、ロール間での空中冷却、水槽を通過させる水中冷却などが挙げられる。さらに、ロール本数を多くすることにより、1本当たりのロール表面でのフィルムの温度変化を低減できる。好ましくは、縦延伸工程でのロール数を10本以上とするのがよい。

また、複数のロールの相対的な速度の関係を、フィルムの温度や張力による変形量に対して最も近い速度プロファイルに設定することでフィルムの縦方向のズレを低減することができる。さらに、後述する接着改質層形成用の塗布液の塗布工程において、乾燥条件を、ドライヤー区間の初期で乾燥を完了し、出口にかけて冷却することにより、ドライヤー出口でのフィルム温度を40℃以下として、温度変化によるフィルムのずれを低減することもできる。

また、フィルム走行時の張力が低すぎると把持力が下がってずれが発生し、高すぎても応力変形が大きくなってずれが発生するため、最適な張力範囲である4.9～29.4MPaになるように駆動ロール速度と張力調整手段によって調節することが好ましい。また、製造時の使用温度におけるフィルムとロール間の摩擦係数を0.2以上とすることでロール表面でのフィルムのずれを抑制することができる。

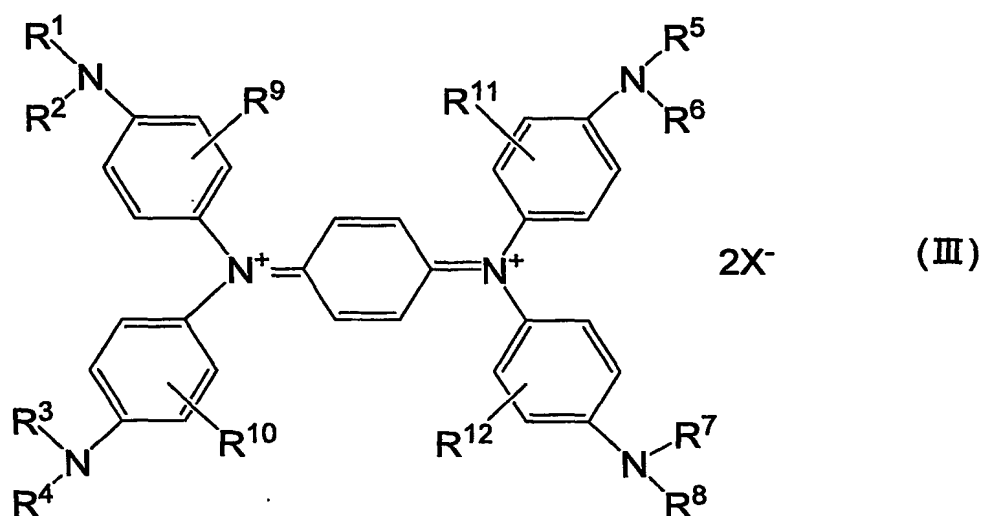
さらに、フリーロールについては特殊ベアリングを採用し、19.6N以下の回転抵抗とすることが好ましい。駆動ロールについては回転斑を0.01%以下に制御するのが好ましい。

以上、逐次二軸延伸法について説明したが、延伸手法は同時二軸延伸法であってもよい。また、多段延伸法であっても構わない。

[近赤外線吸収層]

本発明のフィルムに係る近赤外線吸収層は、波長800～1200nmに極大吸収を有する近赤外線吸収色素と樹脂を主たる成分として含有する組成物から形成される。近赤外線吸収層中、近赤外線色素と樹脂との総和は、80質量%以上であることが好ましく、85質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。

本発明のフィルムに用い得る近赤外線吸収色素としては、近赤外線領域（波長 800～1200 nm）に極大吸収を有する色素であれば特に限定されない。しかし、本発明の近赤外線吸収フィルムは、ディスプレイ用途、特にプラズマディスプレイ用途に好適なものであり、近赤外線領域の吸収が大きなことが要求されると共に、可視光線領域の透過率が高いことが好ましく、このような観点から、可視光線領域の透過率が高い色素を選択することが推奨される。具体的には、下記一般式（III）で示されるジインモニウム塩系化合物と、1種以上の他の近赤外線吸収色素を組み合わせる用いることが好ましい。



（式中、 $R^1 \sim R^8$ は、夫々同一または異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルキニル基を表す。 $R^9 \sim R^{12}$ は、夫々同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシル基を表す。 $R^1 \sim R^{12}$ で、置換基を結合できるものは置換基を有してもよい。 X^- は陰イオンを表す。）。

上記一般式（III）の $R^1 \sim R^8$ が（a）アルキル基、（b）アリール基、（c）アルケニル基、（d）アラルキル基の場合、夫々、以下の基が例示できる。

（a）アルキル基：メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-シアノプロピル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基など。

（b）アリール基：フェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、トリル基、

ジエチルアミノフェニル基、ナフチル基など。

(c) アルケニル基：ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基など。

(d) アラルキル基：ベンジル基、p-フルオロベンジル基、p-クロロフェニル基、フェニルプロピル基、ナフチルエチル基など。

また、上記一般式 (III) の $R^9 \sim R^{12}$ の (e) ハロゲン原子、(f) アミノ基、(g) アルキル基、(e) アルコキシル基としては、夫々、以下の基が例示できる。

(e) ハロゲン原子：フッ素、塩素、臭素など。

(f) アミノ基：ジエチルアミノ基、ジメチルアミノ基など。

(g) アルキル基：メチル基、エチル基、プロピル基、トリフルオロメチル基など。

(h) アルコキシル基：メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など。

また、上記一般式 (III) における X^- としては、例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸塩イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸イオンなどの陰イオンが挙げられる。

上記一般式 (III) で示されるジインモニウム塩系化合物は、市販品を用いることができる。例えば、K a y a s o r b I R G-022、I R G-023、I R G-024 (以上、日本化薬社製)、C I R-1080、C I R-1081、C I R-1083、C I R-1085 (以上、日本カーリット社製) などが好適である。

上記のジインモニウム塩系化合物は、近赤外線領域の吸収が大きく、且つ吸収し得る波長域も広く、さらに可視光線領域の透過率も高いという特徴を有している。しかし、ジインモニウム塩系化合物は、高温下や高湿下では変性し易く、近赤外線領域の吸収が小さくなったり、可視光線領域の一部の透過率が低下したり、色調が変化し易いといった性質も有している。しかしながら、後述する密着性改質層を、酸価が 200 eq/t 以上の密着性改質樹脂を含む塗布液から形成されるものとするすることで、フィルムを高温高湿下に長時間放置した場合にも、上記のジインモニウム塩系化合物の変性を抑制することができる。

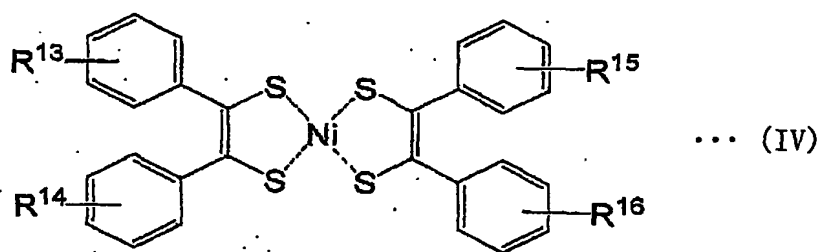
近赤外線領域の吸収を大きくするためには、近赤外線吸収層が含有する近赤外線吸収色素を少なくとも2種類にすることが好ましい。このとき、上記のジインモニウム塩系化合物と、該化合物以外の色素を併用することが好ましい。より広い吸収波長領域を確保できるようになるからである。

上記のジインモニウム塩系化合物と併用し得る他の近赤外線吸収色素としては、フタロシアニン系化合物、ジチオール金属錯体系化合物、シアニン系化合物、ナフトロ

シアニン系化合物、スクアリリウム塩系化合物、ピリリウム塩系化合物、チオペリリウム系化合物、クロコニウム系化合物、インドアニリンキレート系色素、インドナフトールキレート系色素、アゾ系色素、アゾキレート系色素、アミニウム塩系色素、キノン系色素、アントラキノン系色素、ポリメチン系色素、トリフェニルメタン系色素などが挙げられる。

例えば、上記フタロシアニン系化合物は、市販品を用いることができる。具体的には、Excolor IR-1、IR-2、IR-3、IR-4、IR-10、IR-10A、IR-12、IR-14、TXEX-805K、TXEX-809K、TXEX-810K、TXEX-811K、TXEX-812K、TXEX-813K、TXEX-814K（以上、日本触媒社製）、MIR-369、MIR-389（以上、三井化学社製）などが好適なものとして挙げられる。

また、上記ジチオール金属錯体系化合物としては、例えば、下記一般式 (IV) で表される化合物が好適である。



(式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、夫々同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アミノ基を表す。Mは、ニッケル、銅、コバルト、パラジウム、白金を表す。)

上記一般式 (IV) の $R^{13} \sim R^{16}$ の具体例としては、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-シアノプロピル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、トリル基、ジエチルアミノフェニル、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、*p*-フルオロベンジル基、*p*-クロロフェニル基、フェニルプロピル基、ナフチルエチル基などのアラル

キル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基などのアミノ基；が挙げられる。

上記一般式（IV）のジチオール金属錯体系化合物としては、例えば、三井化学製：SIR-128、SIR-130、SIR-132、SIR-159などの市販品も好適に用い得る。

また、シアニン系化合物としては、旭電化製のTZ-103、TZ-104、TZ-105、TZ-109、TZ-111、TZ-114、日本化薬製のCY-9、CY-10、CY-20、CY-30、山田化学製のIR-301などが好適である。

また、本発明の近赤外線吸収フィルムをプラズマディスプレイ用前面フィルターに用いる場合、色バランスを向上させるために、プラズマディスプレイから発光されるネオン光を吸収する色補正色素を近赤外線吸収層に含有させることも可能である。具体的には、550nmから600nmの波長域における光の透過率が10～60%、かつ820nmから1100nmの波長域における光の透過率が20%以下となるように、波長550～620nmの範囲に極大吸収を有する色補正色素を、近赤外線吸収層に特定量含有させることが好ましい。

使用できる色補正色素としては、特に制限されないが、吸収の半値巾が60nm以下であるものを選択することが好ましい。さらに好ましい吸収の半値幅は50nm以下である。また、前記の近赤外線吸収色素と相互作用がないか、あるいは小さいことが好ましい。特に好ましい色補正色素としては、シアニン系、ポリメチン系、スクアリリウム塩系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、キノン系、アザポルフィリン系、アゾ系、アゾキレート系、アズレニウム系、ピリリウム系、クロコニウム系、インドアニリンキレート系、インドナフトールキレート系、アゾキレート系、ジチオール金属錯体系、ピロメテン系、アゾメチン系、キサントゲン系、オキソノール系からなる化合物などが挙げられる。これらの色補正色素の中には、前記の近赤外線吸収色素と同じ種類のものがあるが、導入する置換基の種類を選択したり、例えばシアニン系色素では鎖長を調整した色素を用いたりして、波長550～620nmの範囲に極大吸収を付与させることができる。

近赤外線吸収層は、上記の近赤外線吸収色素が樹脂中に分散した形態であることが好ましい。なお、樹脂に対するジインモニウム塩系化合物の含有量が、7質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。また、樹脂に対するジインモニウム塩系化合物の含有量の下限値は0.5質量%が好ましく、より好ましい下限は1質量%、さらに好ましい下限は1.5質

量%である。

樹脂に対するジインモニウム塩系化合物の含有量が上記範囲を超えると、樹脂中での近赤外線吸収色素の濃度が大きくなり、該色素間の距離がより短くなる。そのため、近赤外線吸収色素同士、特にジインモニウム塩系化合物と他の色素間での相互作用が生じ易くなる。このような近赤外線吸収フィルムを高温高湿下に放置した場合、上記の相互作用によって色素が変性し、分光特性や色調の変化が生じ易くなる。なお、ジインモニウム塩系化合物以外の色素の含有量は、樹脂に対し、0.01～10質量%とすることが好ましく、0.05～8質量%とすることがより好ましい。

なお、近赤外線吸収色素が樹脂中に分散した形態の近赤外線吸収層を形成するに当たっては、例えば、近赤外線吸収色素および樹脂を溶剤に溶解または分散させた塗布液を作製し、これを基材フィルム上に直接、または他の層を介して塗布・乾燥する方法を採用することが好ましい。

近赤外線吸収層に用いる樹脂は、ガラス転移温度 (T_g) の高いものが好ましく、具体的には、 T_g が $80 \sim 250^\circ\text{C}$ (より好ましくは $100 \sim 160^\circ\text{C}$) の範囲にあるものが好適である。 T_g が 80°C を下回る樹脂を用いた場合には、高温高湿下において、近赤外線吸収色素が運動し易いため、該色素同士の相互作用が生じ易く、該色素の変性が顕著となる傾向にある。そのためフィルムの分光特性や色調の変化が生じ易くなる傾向にある。

また、例えば、近赤外線吸収層を上記塗布液を用いて形成する場合には、 T_g が 250°C を超える樹脂を用いると、近赤外線吸収層を塗布・乾燥により形成した際に、溶剤の蒸発効率が悪く、該層中に残留する溶剤量が多くなる傾向にある。その結果、近赤外線吸収層の耐熱性や耐湿性が低下する場合がある。

近赤外線吸収層用の樹脂としては、例えば、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂などの合成高分子樹脂；ゼラチン、セルロース誘導体などの天然高分子樹脂；などから、上記範囲の T_g を有するものを選択すればよい。また、フルオレン環を有する共重合ポリエステル (例えば、カネボウ製「O-PET」)、非極性シクロオレフィンポリマー (例えば、日本ゼオン製「ZEONEX」)、側鎖に極性基を有するノルボルネン骨格の樹脂 (例えば、JSR製「ARTON」)、脂環式アクリル樹脂 (例えば、日立化成製「オプトレッツ」) などを用いてもよい。

また、近赤外線吸収層にも、フィルムの耐光性向上を目的として前記した紫外線吸

収剤を含有させてもよい。この場合、例えば、近赤外線吸収層形成用の上記塗布液に、紫外線吸収剤を添加する方法などが採用できる。

本発明においては、近赤外線吸収層にさらにHLBが2～12である界面活性剤を、0.01～2.0質量%含有させることが重要である。よって、例えば、上述のような近赤外線吸収層形成用塗布液を用いて近赤外線吸収層を形成するのであれば、この塗布液に、さらにHLBが2～12である界面活性剤を塗布液の固形分に対し0.01～2.0質量%含有させることが好ましい。

本発明においては、界面活性剤を配合しなくとも、近赤外線吸収層の耐熱性、耐湿性は十分発揮されるが、界面活性剤を添加することにより近赤外線吸収色素の樹脂への分散性が向上し、該近赤外線吸収層の塗膜外観、特に、微小な泡によるヌケ、異物等の付着による凹み、乾燥工程でのハジキが改善される。さらには、界面活性剤は塗布乾燥時の加熱により表面にブリードして局在化することにより、HLBの低い界面活性剤を添加すると耐久性が向上するだけでなく、近赤外線吸収層の表面に滑り性が付与される。そのため、近赤外線吸収層あるいは反対面に表面凹凸を形成しなくともハンドリング性が良好となり、ロール状に巻取ることが容易になるという有利な点がある。

上記界面活性剤は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系の公知のものを好適に使用できるが、近赤外線吸収色素の劣化等の問題から極性基を有していないノニオン系が好ましく、特に、界面活性能に優れるシリコーン系またはフッ素系界面活性剤が好ましい。

シリコーン系界面活性剤としては、ジメチルシリコーン、アミノシラン、アクリルシラン、ビニルベンジルシラン、ビニルベンジシルアミノシラン、グリシドシラン、メルカプトシラン、ジメチルシラン、ポリジメチルシロキサン、ポリアルコキシシロキサン、ヒドロジェン変性シロキサン、ビニル変性シロキサン、ヒドロキシ変性シロキサン、アミノ変性シロキサン、カルボキシル変性シロキサン、ハロゲン化変性シロキサン、エポキシ変性シロキサン、メタクリロキシ変性シロキサン、メルカプト変性シロキサン、フッ素変性シロキサン、アルキル基変性シロキサン、フェニル変性シロキサン、アルキレンオキシド変性シロキサンなどが挙げられる。

フッ素系界面活性剤としては、4フッ化エチレン、パーフルオロアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルスルホン酸アミド、パーフルオロアルキルスルホン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルカリウム塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、

パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルアミノスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルアルキル化合物、パーフルオロアルキルアルキルベタイン、パーフルオロアルキルハロゲン化物などが挙げられる。

界面活性剤の含有量は、上記近赤外線吸収層中に0.01質量%以上2.0質量%以下含有させることが重要である。界面活性剤の含有量が少ない場合には、塗膜外観や滑り性が不十分となる場合がある。一方、界面活性剤の含有量が多い場合には、近赤外線吸収層が水分を吸着し、色素の劣化が促進される場合がある。なお、後述する密着性改質層を用いると、色素の劣化を抑制する働きがあるため、界面活性剤の適正な含有量範囲が広がるという有利な点がある。

本発明においては、界面活性剤のHLBは2～12である。HLBの下限値は好ましくは3であり、特に好ましくは4である。一方、HLBの上限値は好ましくは11であり、特に好ましくは10である。

HLBが低い場合には、表面が撥水化して耐湿熱による色素の劣化を抑えることができ、かつ、易滑性を付与しやすいが、低すぎる場合には、界面活性剤の不足によりレベリング性が不足する。

逆に、HLBが高い場合には、滑り性が不足するだけでなく、近赤外線吸収層が水分を吸収しやすくなり、色素の経時安定性が不良となる。

なお、HLBとはアメリカのAtlas Powder社のW. C. Griffinが、Hydrophil Lyophile Balanceと名付けて、界面活性剤の分子中に含まれる親水基と親油基のバランスを特性値として指標化した値で、この値が低いほど親油性が、逆に高いほど親水性が高いことを意味する。

近赤外線吸収層の表面への界面活性剤の局在化は、樹脂の種類や溶剤による異なるが、HLBの値が7付近の場合に最も起こりやすく、かつ、初期の乾燥が緩やかであるほうが局在化しやすい。近赤外線吸収層の表面への界面活性剤の局在化の度合いは、近赤外線吸収層中の界面活性剤の含有量と、近赤外線吸収層の表面の界面活性剤量を対比することにより確認できる。例えば、シリコン系界面活性剤であれば、ESCA分析により、近赤外線吸収層の表面のSi元素を定量することができる。

近赤外線吸収層を、塗布液により形成する場合、該塗布液に使用し得る溶剤は、上記各色素および上記樹脂を均一に溶解または分散可能なものであれば、特に限定されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエス

テル類；メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；テトラヒドロフランなどのフラン類；ジメトキシエタン；、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン原子含有炭化水素類、*N*、*N*-ジメチルホルムアミドなどのアミド類；水；などが挙げられる。なお、前記のハロゲン原子含有炭化水素類は、環境面や健康面から、できるだけ使用しないことが好ましい。

上記有機溶剤の中でも、色素の溶解性に優れるケトン類が好適であり、塗布液に含有される全有機溶剤量に対するケトン類の量を、30質量%以上80質量%以下とすることが好ましい。ケトン類以外の有機溶剤は、塗布液のレベリング性や乾燥性を考慮して選定すればよい。

有機溶剤の沸点は60℃以上180℃以下が好ましい。有機溶剤の沸点が低すぎる場合には、塗工中に塗布液の固形分濃度が変化し易く、塗工厚みが安定化し難いといった問題が生じることがある。逆に有機溶剤の沸点が高すぎると、近赤外線吸収層中の残留溶剤量が増大し易いことから、色素の経時安定性が悪化傾向にある。

近赤外線吸収色素、樹脂および界面活性剤を有機溶剤中に溶解または分散させる方法としては、加温下での攪拌、分散、粉碎などの方法が採用できる。溶解時に加温することにより、色素および樹脂の溶解性を高めることができ、未溶解物による外観不良を防ぐことができる。また、樹脂および色素を有機溶剤中で分散または解砕して、例えば、平均粒子径が0.3 μm 以下の微粒子状態で塗布液中に分散させることにより、透明性に優れる近赤外線吸収層を形成することが可能となる。分散機または解砕機としては、公知のものを用いることができる。具体的には、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ホモミキサー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー、バタフライミキサー、プラネタリーミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

近赤外線吸収層形成用の上記塗布液の濃度は、色素、樹脂、さらには、界面活性剤、必要により添加される他の添加剤を含む固形分濃度で5.0～50質量%とすることが好ましく、10～40質量%とすることがより好ましい。さらに好ましくは12～25質量%である。塗布液の固形分濃度が低過ぎると、塗布液中の有機溶剤量が多くなるため、近赤外線吸収層形成の際の乾燥が長時間化し、生産性が悪化するばかりか、近赤外線吸収層中の残留溶剤量が増大し、色素の経時安定性が悪化傾向にあり、特に高温高湿下で長期間保管（例えば、60℃、相対湿度95%、500時間）した場合

に、フィルムの透過率や色調の変化が大きくなる傾向にある。他方、塗布液の固形分濃度が高過ぎると、塗布液の粘度が大きくなりレベリング性が不足して近赤外線吸収層の外観不良が発生することがある。塗布液の粘度は10～300cpsが好ましい。

近赤外線吸収層形成用の塗布液を塗布するに当たっては、公知の塗布方法が採用可能である。詳細は後述する。

上記塗布液の塗布量は、乾燥質量（すなわち、近赤外線吸収層形成後の質量）で1.0～15.0g/m²であることが好ましい。より好ましくは2.0～12.0g/m²である。塗布量が上記範囲を下回ると、近赤外線域に必要な吸収量を得ようとした場合に、樹脂に対する色素の比率が大きくなってしまい、結果として耐熱性や耐湿性の低下を招くことがある。他方、塗布量が上記範囲を超えると、乾燥が不十分となり易く、残量溶剂量が多くなり、耐熱性や耐湿性が低下し易くなる（詳細は後述する）。また、塗布量が多いと、塗工斑などの塗膜外観の欠陥が生じ易くなる。

なお、近赤外線吸収層を上記塗布液によって形成する場合、近赤外線吸収層中の残留溶剂量が5質量%以下、より好ましくは3質量%以下となるような乾燥条件を選択することが望ましい。

一般にコーティングを行う場合、ブロッキングが生じないように乾燥する必要があるが、この場合、残留溶剤濃度は、ほぼ5質量%超7質量%以下の範囲となる。すなわち、近赤外線吸収層中の残留溶剂量が5質量%超7質量%以下の場合、近赤外線吸収層は見掛け上乾燥しており、ブロッキングも生じない。

しかしながら、このような近赤外線吸収層を有するフィルムを高温高湿下に長時間放置した場合、残留溶剤の影響によって樹脂の見掛けのT_gが低下し、樹脂—近赤外線吸収色素間、該色素同士間、さらには残留溶剤—該色素間で相互作用が生じ易くなり、該色素が変性し易くなる。その結果、フィルムの分光特性や色調が変化し易くなる。

なお、近赤外線吸収層中の残留溶剂量の下限値は0.01質量%であることが望ましい。近赤外線吸収層中の残留溶剂量を0.01質量%未満とすると、フィルムを高温高湿下に長時間放置した場合の近赤外線吸収色素の変性は高度に抑制可能となるが、他方、残留溶剂量を低減するために要する熱処理によって、近赤外線吸収色素が変性する場合がある。

近赤外線吸収色素の変性を抑制しつつ、残留溶剂量を低減させるためには、2段階以上の多段階熱風乾燥工程を行うことが推奨される。乾燥工程の詳細は後述する。

〔中間層〕

本発明の近赤外線吸収フィルムは、透明基材フィルム上に近赤外線吸収層を積層した構成になっているが、透明基材と近赤外線吸収層の密着性の向上や透明基材の透明性向上を目的に中間層を設けることが好ましい。なお、透明基材フィルム中に粒子を含有させない場合、粒子を含有する中間層をフィルム製造時に同時に設けることにより、ハンドリング性を維持しながら高度な透明性を得ることができる。

前記中間層を構成する樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、アクリル系樹脂、メラミン樹脂などが挙げられるが、基材および近赤外線吸収層との密着性が良好である様に選択することが重要であり、具体的には、基材及び近赤外線吸収層を構成する樹脂がエステル系であれば、類似した構造を有するポリエステル系、ポリエステルウレタン系を選定することが好ましい。

前記中間層には、密着性の向上、耐水性の向上を目的に架橋剤を含有させて架橋構造を形成させても構わない。架橋剤としては、尿素系、エポキシ系、メラミン系、イソシアネート系が挙げられる。特に、樹脂が高温・高湿度下での白化や強度が低下する場合には、架橋剤による効果が顕著である。なお、架橋剤を用いずに、樹脂として自己架橋性を有するグラフト共重合樹脂を用いてもよい。

中間層には、表面に凹凸を形成させて滑り性を改善する目的で、各種の粒子を含有させてもよい。中間層中に含有させる粒子としては、例えば、シリカ、カオリナイト、タルク、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、等の無機粒子、アクリル、PMM A、ナイロン、スチレン、ポリエステル、ベンゾグアナミン・ホルマリン縮合物、等の有機粒子が挙げられる。なお、透明性の点から使用する樹脂と屈折率の近い粒子を選択することが好ましい。

さらに、中間層に各種機能を付与するために、界面活性剤、帯電防止剤、蛍光染料、蛍光増白剤、色素、紫外線吸収剤等を含有させてもよい。

中間層は単層でも、必要に応じて2層以上に積層しても構わない。

この中間層の厚みは、目的とする機能を有すれば特に限定されるものではないが、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。厚みが薄い場合には中間層としても機能が発現し難くなり、逆に、厚い場合には透明性が不良となりやすくなる。

中間層を設ける方法としては、塗布法が好ましい。塗布法としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレーコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式などの公知の塗布方法を用いて、フィルムの製造工程で塗布層を設けるインラインコート方式、フィルム製造後に塗布層を設けるオフラインコート方式により設けることができる。

これらの方式のうち、インラインコート方式がコスト面で優れるだけでなく、塗布層に粒子を含有させることで、透明基材に粒子を含有させる必要がなくなるため、透明性を高度に改善することができるため好ましい。

〔第1の密着性改質層〕

上記中間層に変えて、近赤外線吸収層と透明基材フィルムとの間には、特定の第1の密着性改質層を設けることが好ましい。この第1の密着性改質層としては、酸価が 200 eq/t 以上の密着性改質樹脂（以下、第1の密着性改質樹脂）を主成分とする密着性改質層が好ましく利用できる。ここで、「主成分」というのは、層のうち80質量%以上が上記第1の密着性改質樹脂であることを意味する。なお、樹脂以外の成分としては、後述する不活性粒子や各種添加剤が挙げられる。

本発明者らの検討の結果、近赤外線吸収層が含有する近赤外線吸収色素の安定性と、第1の密着性改質層を形成するための第1の密着性改質樹脂の酸価には、密接な関係が存在することが判明した。すなわち、酸価が 200 eq/t 以上の第1の密着性改質樹脂を用いて第1の密着性改質層を形成した場合には、近赤外線吸収層中の近赤外線吸収色素の変性が抑制され、フィルムの分光特性や色調の変化が抑えられるのである。

その理由は定かではないが、酸価の大きな第1の密着性改質樹脂を用いた場合、第1の密着性改質層の架橋密度を高めることが可能であるため（後述する）、該第1の密着性改質層の成分と近赤外線吸収層の成分の混ざり合いを、これらの層の界面近傍のみに抑えることができる。その結果、近赤外線吸収色素の安定性が向上する。第1の密着性改質層成分と近赤外線吸収層成分が必要以上に混ざり合うと、第1の密着性改質層成分が近赤外線吸収色素を変性させるため、近赤外線吸収色素の安定性が低下する。特に高温、高湿下ではこのような影響が大きくなるため、近赤外線吸収色素の安定性は、より低下してしまう。本発明に係る第1の密着性改質層では、上記のような現象を抑制し得るため、近赤外線吸収色素の安定性の向上を達成できているものと考えている。

よって、上記第1の密着性改質樹脂の酸価が 200 eq/t を下回る場合には、フィルムを高温高湿下に長時間放置した場合に、近赤外線吸収層中の近赤外線吸収色素の安定性が低下して、フィルムの分光特性や色調が変化してしまう。また、第1の密着性改質層は、基材フィルムと近赤外線吸収層との接着層としての役割を担うものであるが、第1の密着性改質樹脂の酸価が 200 eq/t を下回る場合では、該基材フィルムと近赤外線吸収層との密着性が不十分となる。より好ましい第1の密着性改質

樹脂の酸価は、 500 eq/t 以上、さらに好ましくは 900 eq/t 以上である。また、第1の密着性改質樹脂の酸価は、 10000 eq/t 以下であることが望ましい。

なお、第1の密着性改質樹脂の酸価は、第1の密着性改質樹脂を加熱・減圧下で乾燥させた後、適切な溶媒に溶解させ、指示薬の存在下、アルカリ溶液で滴定を行い、樹脂 10^6 g (1 t)当たりの当量 (eq/t) に換算して求めた値である。判定用の指示薬としては、フェノールフタレインなどが使用できる。

上記の第1の密着性改質樹脂は、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂などの樹脂に、カルボキシル基などの酸基を含有するユニットを導入し、樹脂中の酸基の組成比を制御することによって得ることができる。中でも、ポリエステル系樹脂に、少なくとも1つの二重結合を有する酸無水物がグラフトされてなるポリエステル系グラフト共重合体が好適に用いられる。

上記ポリエステル系グラフト共重合体とは、全てのポリエステル系樹脂分子に上述の酸無水物がグラフト共重合されている態様から、ポリエステル系樹脂に該酸無水物がグラフトされてなるグラフト共重合分子と、該酸無水物がグラフトされていない未反応のポリエステル系樹脂分子との混合物の態様までを含む。

上記ポリエステル系グラフト共重合体は、ポリエステル系樹脂中に上記酸無水物に由来するユニットが導入されており、該ユニットの作用によって樹脂分子間に架橋を形成することができる。すなわち、例えば、上記ポリエステル系グラフト共重合体を主成分とする塗布液を調製した場合、樹脂中の酸無水物基は、該組成物中で加水分解などによりカルボキシル基に変化する。その後、塗布液を基材フィルムに塗布などし、乾燥などを行って第1の密着性改質層を形成する際に与える熱履歴によって、第1の密着性改質樹脂分子間で酸無水物基を形成したり、他の分子が有する活性水素基を引き抜いてエステル基などを生成するなどして、第1の密着性改質樹脂分子間に架橋を形成する。

第1の密着性改質層中で、上記架橋が形成されることにより、該層の耐水性が向上し、結果として該層に隣接する近赤外線吸収層が有する近赤外線吸収色素の安定性が向上する。また、第1の密着性改質層中で上記架橋が形成された場合、第1の密着性改質層成分と近赤外線吸収層成分の混ざり合いを、これらの層の界面近傍のみに抑えることが可能となるが、これによっても近赤外線吸収色素の安定性が向上する。第1の密着性改質層成分と近赤外線吸収層成分とが必要以上に混ざり合うと、該第1の密

着性改質層成分が近赤外線吸収色素に影響を及ぼし、該色素の安定性が低下する場合があるからである。さらに、上記架橋が形成されることで、近赤外線吸収層と基材フィルムとの密着性をより高め得るという効果も得ることができる。

上記の通り、第1の密着性改質層を形成するための第1の密着性改質樹脂では、酸無水物基などの酸基が架橋点となり得るため、これらの官能基量を増大させることで、第1の密着性改質層の架橋密度を高めることができる。第1の密着性改質樹脂中の酸基の量が増大すれば、その酸価も増大するため、本発明では、第1の密着性改質樹脂の酸価を定めることで、特に近赤外線吸収色素の変性を抑制し得る程度に第1の密着性改質層の架橋密度を確保することとしている。

上記ポリエステル系グラフト共重合体に用いられるポリエステル系樹脂としては、公知のジカルボン酸（酸無水物を含む）などの酸成分と、公知のグリコールなどのアルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとするポリエステル系樹脂が挙げられる。

上記ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物などの脂環族ジカルボン酸；などが挙げられる。これらのジカルボン酸は1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

また、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸、（無水）ベンゾフェンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）などの多価カルボン酸や、重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸を一部併用してもよい。重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸などの α , β -不飽和ジカルボン酸；2, 5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸などの不飽和二重結合を有する脂環族ジカルボン酸；などが挙げられる。

上記グリコール成分としては、炭素数2～10の脂肪族グリコール、炭素数6～12の脂環族グリコール、エーテル結合含有グリコールなどが挙げられる。

炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペン

タンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオールなどが挙げられる。また、炭素数6~12の脂環族グリコールとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。

エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物 [例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなど]、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが例示できる。

また、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールを一部併用してもよい。

上記ポリエステル系樹脂の合成法は特に限定されず、上述のジカルボン酸やグリコールなどを、常法により熔融重合することで合成できる。なお、上記ポリエステル系樹脂においては、酸成分由来の成分100モル%中、芳香族ジカルボン酸由来の成分が30モル%以上であることが好ましい。芳香族ジカルボン酸由来の成分量が30モル%を下回る場合には、ポリエステル系樹脂の加水分解性が顕著となり、経時的に第1の密着性改質層と基材フィルムとの密着性が低下する傾向にあることから、好ましくない。

なお、上述の重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸を用いる場合には、全酸成分100モル%中、10モル%以下とすることが好ましい。また、上述の多価カルボン酸や多価アルコールを用いる場合には、全酸成分100モル%中、多価カルボン酸を5モル%以下（より好ましくは3モル%以下）、全アルコール成分中、多価アルコールを5モル%以下（より好ましくは3モル%以下）とすることが推奨される。重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸や、多価カルボン酸、多価アルコールの量が上記範囲を超える場合には、ポリエステル系樹脂の重合の際や後述のグラフト反応の際にゲル化が生じ易くなり、好ましくない。

上記ポリエステル系グラフト共重合体に用いられる「少なくとも1つの二重結合を有する酸無水物」としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの α , β -不飽和ジカルボン酸の無水物；2, 5-ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの不飽和二重結合を有する脂環族ジカルボン酸の無水物；などが挙げられる。また、上記ポリエステル系グラフト共重合体には、上述の酸無水物以外にも、他の重合性不飽和単量体がグラフトされていても構わない。

他の重合性不飽和単量体としては、フマル酸、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸のモノエステルまたはジエステル；マレイン酸、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチルなどのマレイン酸のモノエステルまたはジエステル；イタコン酸、イタコン酸のモノエステルまたはジエステル；フェニルマレイミドなどのマレイミドなど；スチレン、 α -メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレンとその誘導体；ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物；アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基など）などのアクリル系単量体；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシ基含有アクリル系単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*, *N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-メトキシメチルメタクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミドなどのアミド基含有アクリル系単量体；*N*, *N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチルメタクリレートのアミノ基含有アクリル系単量体；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有アクリル系単量体アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）などのカルボキシル基またはその塩を含有するアクリル系単量体；などが例示できる。

本発明のフィルムにおいて、第1の密着性改質層は、上記の第1の密着性改質樹脂を含む塗布液を用い、塗布法によって基材フィルム上に形成することが好ましい。第1の密着性改質層を形成するために用いられる塗布液は、上記の第1の密着性改質樹脂を含み、さらに水、あるいは水と水性溶媒との混合液を構成成分とするものが好ましい。この塗布液中では、第1の密着性改質樹脂は溶解しているか、または分散体（所謂エマルジョン）として存在している。

なお、塗布液中の第1の密着性改質樹脂量（固形分濃度）は、3～35質量%であることが好ましく、7～15質量%であることがより好ましい。第1の密着性改質樹脂を上記範囲で含有する塗布液を使用することで、第1の密着性改質層を良好に形成することができる。

上記の水性溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類が好適であり、塗布液に対し、50質量%未満の範囲で含有していてもよい。また、塗布液に対し、10質量%未満の範囲であれば、上記アルコール類以外の有機溶媒を、溶解可能な範囲で混合してもよい。ただし、塗布液中のアルコール類とアルコール類以外の有機溶媒との合計量は、50質量%未満とすることが望ましい。

アルコール類を含む有機溶媒を上記範囲内で含有することで、塗布液を基材フィルムに塗布・乾燥する際に乾燥性が向上すると共に、水のみを使用する場合に比べ、第1の密着性改質層の外観が向上するといった効果がある。ただし、アルコール類を含む有機溶媒の含有量が上記範囲を超える場合には、溶媒の蒸発速度が速くなりすぎ、塗布液の塗工中に該組成物の濃度変化が生じ、塗布液の粘度が上昇する結果、塗工性が低下する傾向にある。そのため、第1の密着性改質層の外観不良が起こり易くなる。さらに、環境面や作業者の健康面、火災の危険性の面からも好ましくない。

また、塗布液は、下記の酸化合物を含有することが特に好ましい。第1の密着性改質樹脂が酸無水物由来のユニットを有する場合、塗布液では、酸無水物基が加水分解によりカルボキシル基となっているが、この酸化合物の作用によって、塗布液の塗工後、乾燥の際に、第1の密着性改質樹脂分子間でのカルボキシル基の酸無水化やエステル基形成反応を促進して、第1の密着性改質層の架橋密度を高めることが可能となる。これにより、基材フィルムとの密着性や、近赤外線吸収色素の変性抑制が高度に達成できる。

上記酸化合物としては、第1の密着性改質層形成の際の熱で気化し易く、該層中への残留量が少なく、さらに残留した場合であってもその悪影響が小さなものが好ましく、具体的には低沸点のカルボン酸が推奨される。より具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘプタン酸などが挙げられる。これらの酸化合物の使用量は、第1の密着性改質樹脂に対し、1～10質量%とすることが好ましい。

上記塗布液には、基材フィルムへの濡れ性を向上させて、より均一なコーティングを達成するため、公知のアニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤を適量含有させてもよい。

また、塗布液には、ハンドリング性、帯電防止性、抗菌性など、他の機能をフィルムに付与する観点から、無機粒子、耐熱性高分子粒子、帯電防止剤、紫外線吸収剤、有機潤滑剤、抗菌剤、光酸化触媒などの添加剤を含有させてもよい。特に、基材フィルム中に不活性粒子が実質的に含有されていない場合には、フィルムのハンドリング

性向上を図るべく、無機粒子および／または耐熱性高分子粒子を塗布液に含有させ、第1の密着性改質層表面に凹凸を形成させることが望ましい。さらに、塗布液は、上記の通り水系のものが好適であるため、フィルムの性能向上を狙って、他の水溶性樹脂、水分散性樹脂、エマルジョンなどを前記組成物中に含有させてもよい。

第1の密着性改質層は、上記の通り、塗布液を基材フィルム上に塗布し、乾燥することで形成することができる（所謂、オフラインコート法）。また、二軸延伸フィルムを基材フィルムに使用する場合では、未延伸または一軸延伸フィルムに塗布液を塗布し、第1の密着性改質層を形成する段階で延伸・熱固定を施す方法（所謂インラインコート法）を採用してもよい。なお、本発明の効果の面からは、後者のインラインコート法を採用することがより好ましい。塗布液が塗布された基材フィルムを、延伸（例えば横延伸）・熱固定のためにテンターに導き、加熱した際に、その熱によって架橋反応がより進行するため、より安定な第1の密着性改質層を形成することができる。塗布液を基材フィルムに塗布する方法としては、公知の塗布方法が採用可能である。具体的には、リバースロールコート法、グラビアコート法、キスコート法、ダイコーター法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ワイヤーバーコート法、パイプドクター法、含浸コート法、カーテンコート法などが挙げられる。これらの方法を単独で、あるいは組み合わせて行うことができる。

塗布液の塗布量は、乾燥質量（すなわち、第1の密着性改質層形成後の質量）で $0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。より好ましくは $0.08 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ である。塗布液の塗布量が上記範囲を下回る場合は、第1の密着性改質層を設ける効果が不十分となることがある。他方、塗布液の塗布量が上記範囲を超えると、フィルム全体の透過率が低下する場合がある。

以下、代表して、インラインコート法による第1の密着性改質層の形成方法を説明する。未延伸または一軸延伸後の基材フィルムに塗布液を塗布し、乾燥する。インラインコート法では、この乾燥工程の際に、水などの溶媒分のみを取り除き、且つ第1の密着性改質層の架橋反応が進行しない温度および時間を選択する必要がある。

具体的には、乾燥温度を $70 \sim 140^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、乾燥時間は、塗布液の内容やその塗布量に応じて調整するが、例えば、乾燥温度（ $^\circ\text{C}$ ）と乾燥時間（秒）の積を3000以下とすることが好ましい。上記積が3000を超える場合には、延伸前に第1の密着性改質層の架橋反応が始まり、該第1の密着性改質層に割れなどが生じる傾向にあるため、本発明の目的を達成することが困難となる。

塗布液の塗布・乾燥後に、延伸を施す。この際の延伸条件は、基材フィルムの素材

に応じて適宜選択すればよいが、例えば素材がPETの場合には、基材フィルムの項で上述した延伸条件を採用すればよい。

延伸後のフィルムには、通常、2～10%程度の弛緩処理を施すが、本発明では、第1の密着性改質層の歪が少ない状態、すなわち、フィルムの幅方向の長さを固定した状態で、例えば赤外線ヒーターによって第1の密着性改質層を加熱することが好ましい。その際の加熱は、250～260℃程度で、0.5～1秒程度と短時間で行うことが望ましい。このような操作を行うことで、第1の密着性改質層中の第1の密着性改質樹脂の架橋がより一層促進され、第1の密着性改質層が一段と強固になり、第1の密着性改質層と基材フィルムとの密着性がさらに良好なものとなる。

なお、上記弛緩処理の際の加熱温度または加熱時間が、上述の好適範囲を超える場合は、基材フィルムの結晶化または溶融が生じ易くなり、好ましくない。他方、上記加熱温度または上記加熱時間が、上述の好適範囲を下回ると、第1の密着性改質層の架橋が不十分となる場合があり、第1の密着性改質層と基材フィルムおよび近赤外線吸収層の密着性が不十分となることがある。

基材フィルム上に設けられた第1の密着性改質層は、近赤外線吸収層のみならず、各種材料と良好な密着性を有する。また、さらに密着性の向上を目的として、第1の密着性改質層にコロナ放電処理、火災処理、電子線照射などの表面処理を施してもよい。

[反射防止層]

本発明の近赤外線吸収フィルムには、透明基材フィルムに設けられた近赤外線吸収層とは反対面に、反射防止層が設けられていることが好ましい。この反射防止層は、反射防止機能を有するものであり、ここでいう「反射防止機能」とは、表面反射を防ぎ、光線透過率を上げると同時に、フィルムの「ギラツキ」を防止する機能を指す。反射防止機能を付与する方法は限定されず、任意に選択できるが、例えば、基材フィルムの表面に屈折率の異なる層を積層し、該層の界面における反射光の干渉を利用して低減する方法が好適である。

本発明においては、上記の反射防止層を形成する時に、傷付き防止性を付与するハード加工、帯電防止性を付与する帯電防止加工および指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れが付着することを防止し、付着しても容易に拭き取れる機能を付与する防汚加工等、近赤外線吸収フィルターとして適用する際に保有していた方がよいという機能を付与する加工を同時に行うのが好ましい。特に、ハード加工は市場要求が強く、上記反射防止層の鉛筆硬度が1H以上であることが好ましい。

具体的には、反射防止層は、最表面側〔基材フィルムの反対面側〕から、低屈折率層、高屈折率層、ハードコート層の順に積層された3層構造を有するものであることが好ましい。すなわち、低屈折率層と高屈折率層の界面における反射光の干渉を利用して、表面反射を低減すると共に、ハードコート層によって、近赤外線吸収フィルターのキズ付き防止を図ることができる。

ハードコート層としては、電子線または光（紫外線など）により硬化し得る樹脂（以下、「光硬化性樹脂」という）を硬化して得られる層が好適である。

光硬化性樹脂としては、公知のエポキシアクリレート（ビニルエステル樹脂）、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなど、電子線や光（紫外線など）の照射により硬化反応が可能な（メタ）アクリロイル基を分子内に2個以上有する樹脂（オリゴマーまたはポリマー）が使用可能である。

上記の光硬化性樹脂は、反応性希釈剤と混合し、光硬化性樹脂組成物として使用される。反応性希釈剤とは、分子内に1以上の反応性基を有し、光硬化性樹脂組成物の粘度を調整する役割と、硬化反応に寄与して他の層との密着性や硬度などを高める役割を有している。具体的には、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどの芳香族系モノマー；酢酸ビニル；N-ビニルピロリドン；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、（ジ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート類などが挙げられ、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

なお、光（紫外線など）により硬化させる場合には、光硬化性樹脂組成物には光重合開始剤や光増感剤を含有させることが望ましい。光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類など、光重合開始剤として公知の化合物が適用できる。また、光増感剤も、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィンなど、光増感剤として公知の化合物を

用いることができる。

光硬化性樹脂組成物は、粘度調整などを目的として溶媒を含有していてもよい。トルエン、キシレンなどの炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブなど；カルピトール、ブチルカルピトールなどのカルピトール類；セロソルブアセテート、カルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；などが挙げられる。

ハードコート層の形成は、上記の光硬化性樹脂組成物を基材フィルム上に直接、または他の層を介して塗布・乾燥し、電子線や光（紫外線など）を照射して硬化させる方法を採用すればよい。例えば、電子線硬化法の場合は、コックロフトワルトン型、ハンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器から放出される50～1000keV、好ましくは100～300keVのエネルギーを有する電子線などが使用できる。また、光硬化法の場合には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプなどの光線から発する紫外線などが利用できる。なお、ハードコート層の厚みは0.5～10μmが好ましい。ハードコート層の厚みが0.5μm未満では十分なハードコート性が確保されず、10μmを越える場合は生産性の観点から好ましくない。

低屈折率層および高屈折率層については、特に限定されない。有機系の層であっても、無機系の層であってもよく、無機／有機のハイブリッドの層であっても構わない。その形成法としては、主に無機系の層形成法として、蒸着法やスパッタリング法により、層を構成する化合物を堆積させる方法が、また、主に有機系の層の形成法として、層を構成する化合物（樹脂など）を含有する塗布液を塗布・乾燥させる方法が挙げられる。

低屈折率層を構成する素材としては、例えば、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaAlF_4 、 SiO_2 、 ThF_4 、 ZrO_2 、 Nd_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZnS 、 In_2O_3 、などの誘電体を用いるのが好ましい。これらの素材を用い、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法などのドライコーティングプロセスや、グラビア方式、リバース方式、ダイ方式などのウェットコーティングプロセスによって、低屈折率層を形成することができる。

高屈折率層は、その表面に形成される低屈折率層よりも屈折率が高い層であればよく、近赤外線吸収層や、他の機能性付与層（紫外線吸収層、電磁波遮断層、ハードコ

ート層など)が高屈折率層を兼ねていてもよい。無機系の場合、例えば、 ZnO 、 TiO_2 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、ITO (インジウムスズ酸化物) など (例えば、屈折率が1.65以上) の層を、蒸着法やスパッタリング法により形成すればよい。有機系の場合は、樹脂を用いることが好ましく、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましいものとして挙げられる。さらに、無機粒子を高分子樹脂中に分散させ、屈折率を高めることもできる。

このほかに、シラン化合物 (有機シラン化合物) を加水分解縮合させて低屈折率層および高屈折率層を形成することもできる。すなわち、シラン化合物を含む塗布液を塗布・乾燥させると共に、加水分解縮合させて層形成する。なお、加水分解縮合は塗布液中で行っても良く、シラン化合物として既に加水分解縮合しているものを使用してもよい。使用し得るシラン化合物としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (およびその部分加水分解縮合物)、テトラエトキシシランなどが挙げられる。なお、低屈折率層と高屈折率層で屈折率に差をつけるには、各層毎に用いるシラン化合物の種類を変更すればよい。例えば、低屈折率層にγ-アミノプロピルトリメトキシシラン (およびその部分加水分解縮合物) を用いる場合には、高屈折率層にテトラエトキシシランを用いればよい。

塗布液に用いる溶剤は、水；水とアルコール類 (メタノール、エタノール、イソプロパノールなど) の混合溶剤；などが挙げられ、必要に応じて酸 (塩酸などの無機酸など) を添加してもよい。塗布液の塗布後、乾燥 (および加水分解反応) を行って、低屈折率層および高屈折率層を形成することができる。

反射防止層は耐キズ付き性向上の観点から、硬度が高いことが望ましく、例えば、最表面の鉛筆硬度 (JIS-K5400の規定に準じて測定される鉛筆硬度) が1H以上であることが望ましい。2H以上がより好ましい。上記例示の各層構成を採用すれば、かかる硬度を確保できる。

また、反射防止層の表面側 (低屈折率層の面上) には、公知の他の機能層を設けてもよい。例えば、帯電防止性を確保するための帯電防止層や、指紋、皮脂、汗、化粧品などの汚れが付着することを防止し、付着しても容易に拭き取り得るような機能を有する防汚層などが挙げられる。

〔中間屈折率層〕 (干渉縞抑制機能を有する層)

上記反射防止層と基材フィルムとの間には、中間屈折率層を設けることが好ましい。反射防止層は、最表面側から、低屈折率層、高屈折率層、ハードコート層の順に積層

された構造が好ましく採用されるが、ハードコート層は、特定の硬化性樹脂を硬化させて得られるものであるため、基材フィルム（ポリエステルフィルム）との屈折率の差が大きい。こうした反射防止層を設けた近赤外線吸収フィルムは、プラズマディスプレイの近赤外線吸収用フィルターに適用された際に、フィルター内部の層界面における光の干渉作用により、虹彩状色彩（干渉縞）が発現する。上記干渉縞の発生を抑制する方法としては、ハードコート層と基材フィルムとの屈折率差を小さくすることが好ましいこと、それには、これらの層間に、ハードコート層の屈折率と基材フィルムの屈折率の中間の屈折率を有する層を導入することが有効であることが知られている。

上記中間屈折率層としては、水性ポリエステル樹脂と、水溶性のチタンキレート化合物、水溶性のチタンアシレート化合物、水溶性のジルコニウムキレート化合物、または水溶性のジルコニウムアシレート化合物の少なくとも1種とを含有する塗布液から形成される層が、上記干渉縞の発生抑制に極めて有効であり、且つ、基材フィルムと反射防止層との密着性向上にも寄与し得る。すなわち、近赤外線吸収フィルターが上記干渉縞発生を抑制することが要求される場合には、近赤外線吸収フィルムが、基材フィルムと反射防止層との間に、上記中間屈折率層（干渉縞抑制機能を有する層）を有していることが好ましい。

中間屈折率層を構成する水性ポリエステル樹脂とは、水または水溶性の有機溶剤、例えばアルコール、アルキルセロソルブ、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤などを50質量%未満含有する水溶液に対して、溶解性または分散性を有するポリエステル樹脂を意味する。ポリエステル樹脂に水性を付与するためには、ポリエステル分子中に、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、エーテル基などの親水性基を導入すればよいが、塗膜物性および密着性の点からは、スルホン酸基の導入が好ましい。

スルホン酸基を導入する場合は、スルホン酸基を有するジカルボン酸などを共重合成成分として用いて、ポリエステルを合成すればよい。他の親水性基の導入も、夫々の基を有する共重合成成分を用いてポリエステルを合成する方法が採用できる。スルホン酸基を有するジカルボン酸を用いる場合では、ポリエステル合成用の全酸成分中のうち、1～10モル%の範囲で用いることが好ましい。スルホン酸基を有するジカルボン酸の使用量が少なすぎると、ポリエステル樹脂自体の水性の発現性に乏しく、水溶性のチタンまたはジルコニウムのキレート化合物あるいはアシレート化合物との相溶性も低下するため、均一かつ透明な塗布層が得られない。また、スルホン酸基を有するジカルボン酸の使用量が多過ぎると、中間屈折率層の耐湿性が低下する。

スルホン酸基を有するジカルボン酸としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレンイソフタル酸-2, 7-ジカルボン酸、5-(4-スルフォフェノキシ)イソフタル酸、およびこれらの塩類などを挙げることができる。

水性ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度 (T_g) が 40°C 以上であることが好ましい。 T_g が低すぎると、中間屈折率層の耐湿性が低下する。また、 T_g が 40°C を下回るようなポリエステルは、その構造上、屈折率が低下する傾向にあり、中間屈折率層の屈折率も低下するため、干渉縞発生抑制効果が低減することがある。

上記の如き T_g を有する水性ポリエステル樹脂を合成するには、上記親水性基導入のための共重合成分に加えて、多価カルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸を主成分とすることが好ましい。また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロパングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの比較的炭素数の少ないグリコール；ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物などの芳香環含有ジオール；などが好ましい。また、ポリエステル原料としてビフェニルなどの剛直な成分、または臭素、イオウなどの屈折率の高い原子を有するジカルボン酸またはジオールを、フィルムの物性が低下しない範囲で使用しても特に問題はない。

中間屈折率層を構成するもう一方の主成分は、水溶性のチタンまたはジルコニウムのキレート化合物あるいはアシレート化合物である。ここでいう「水溶性」とは、水または水溶性の有機溶剤を50質量%未満で含有する水溶液に対して、溶解性を有することを意味する。

水溶性のチタンキレート化合物としては、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタン、イソプロポキシ(2-エチルー1, 3-ヘキサンジオラト)チタン、ジイソプロポキシビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジ-n-ブトキシビス(トリエタノールアミナト)チタン、ヒドロキシビス(ラクタト)チタン、ヒドロキシビス(ラクタト)チタンのアンモニウム塩、チタンペロキソクエン酸アンモニウム塩などが挙げられる。また、水溶性のチタンアシレート化合物としては、オキソチタンビス(モノアンモニウムオキサレート)などが挙げられる。

水溶性のジルコニウムキレート化合物としては、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムアセテートなどが挙げられる。また、水溶性のジルコニウムアシレート化合物としては、ジルコニウムトリブトキシステアレートなどが挙げられる。

中間屈折率層には、その効果を損なわない範囲でアルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコールなどのビニル系樹脂などを併用しても構わない。また、架橋剤の併用も、中間屈折率層の効果に悪影響を与えない範囲で可能である。使用できる架橋剤としては、尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどとホルムアルデヒドとの付加物、これらの付加物と炭素原子数が1～6のアルコールからなるアルキルエーテル化合物などのアミノ樹脂；多官能性エポキシ化合物；多官能性イソシアネート化合物；多官能性ブロックイソシアネート化合物；多官能性アジリジン化合物；オキサゾリン化合物；などが挙げられる。

上記の通り、中間屈折率層は、中間屈折率層形成用塗布液を用いて形成されるが、該塗布液においては、水性ポリエステル樹脂と、水溶性のチタンキレート化合物、水溶性のチタンアシレート化合物、水溶性のジルコニウムキレート化合物、または水溶性のジルコニウムアシレート化合物の少なくとも1種との混合比（質量比）が90/10～5/95であることが好ましい。

〔第2の密着性改質層〕（易接着層）

本発明の近赤外線吸収フィルムにおいて上記干渉縞の発生抑制まで要求されない場合には、基材フィルムと反射防止層の密着性向上作用は有するが、干渉縞の発生抑制作用は有しない層を「第2の密着性改質層」として設けてもよい。この第2の密着性改質層は、基材フィルムと近赤外線吸収層との間に、前記第1の密着性改質層に変えて設けてもよい。ただし、高温高湿度下での色素の変性防止のためには、第1の密着性改質層の採用が望ましい。

第2の密着性改質層を構成する樹脂としては、例えば、共重合ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、スチレンーマレイン酸グラフトポリエステル樹脂、アクリルグラフトポリエステル樹脂などが挙げられ、これらのうちの少なくとも1つを使用することが好ましい。中でも、共重合ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、スチレンーマレイン酸グラフトポリエステル樹脂が、優れた密着性を有していることから特に好ましい。

第2の密着性改質層は、第2の密着性改質層形成用塗布液を調製し、これを基材フィルムに塗布・乾燥することで形成される。第2の密着性改質層形成用塗布液の調製法を、共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン樹脂を用いた系を例にとり、以下に説明する。

上記の共重合ポリエステル樹脂は、分岐したグリコールを構成成分とする。ここでいう「分岐したグリコール」としては、例えば、2，2－ジメチルー1，3－プロパ

ンジオール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-n-ヘキシル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ヘキシル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジ-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジ-n-ヘキシル-1, 3-プロパンジオールなどが挙げられる。

分岐したグリコールは全多価アルコール中、好ましくは10モル%以上の割合で、さらに好ましくは20モル%以上の割合で用いられる。分岐したグリコール以外の多価アルコールとしては、エチレングリコールが最も好ましい。少量であれば、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどを用いても良い。

上記共重合ポリエステル樹脂を合成するための多価カルボン酸としては、テレフタル酸およびイソフタル酸が最も好ましい。少量であれば、ジフェニルカルボン酸、2, 6-ナタルレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などを加えて共重合させてもよい。上記多価ジカルボン酸の他に、水分散性を付与させるため、スルホン酸基を有するジカルボン酸などを1~10モル%の範囲で使用するのが好ましい。スルホン酸基を有するジカルボン酸としては、中間屈折率層の水性ポリエステル樹脂の共重合成分として例示した各種化合物が例示できる。

上記のポリウレタン系樹脂とは、例えば、ブロック型イソシアネート基を含有する樹脂であって、末端イソシアネート基が親水性基で封鎖（以下、「ブロック」という）された熱反応型の水溶性ポリウレタンなどが挙げられる。イソシアネート基のブロック化剤としては、重亜硫酸塩類、スルホン酸基を含有するフェノール類、アルコール類、ラクタム類、オキシム類、活性メチレン化合物類などが挙げられる。上記ブロック化剤の中でも、熱処理温度、熱処理時間が適当で、工業的に広く用いられるものとして、重亜硫酸塩類が特に好ましい。

ブロック化されたイソシアネート基は、ウレタンプレポリマーを親水化あるいは水溶化する。そしてフィルム製造時の乾燥あるいは熱セット過程で、熱エネルギーが与えられると、ブロック化剤がイソシアネート基から外れるため、自己架橋して網目を形成し、この網目に、混合した上記共重合ポリエステル樹脂を固定化する。また、共重合ポリエステル樹脂の末端基などとも反応する。

第2の密着性改質層形成用塗布液の調製中では、上記ポリウレタン樹脂は親水性であるため耐水性が悪いが、塗布、乾燥、熱セットして熱反応が完了すると、ポリウレタン樹脂の親水性基（すなわちブロック化剤）が外れるため、耐水性が良好な層が形成される。

上記ポリウレタン樹脂に使用されるウレタンプレポリマーは、（1）分子内に2個以上の活性水素原子を有する有機ポリイソシアネート、あるいは分子内に2個の活性水素原子を有し、分子量が200～20,000の化合物；と、（2）分子内に2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート；と、（3）分子内に少なくとも2個の活性水素原子を有する鎖伸長剤；を反応せしめて得られる化合物であり、末端イソシアネート基を有している。

（1）の化合物として一般に知られているのは、末端または分子鎖中に2個以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基あるいはメルカプト基を含むものであり、特に好ましい化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオールなどが挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド類；スチレンオキシド；エピクロルヒドリン；などの化合物の重合体、またはそれらのランダム共重合体、それらのブロック共重合体、それらの化合物の多価アルコールへの付加重合を行って得られる重合体がある。

ポリエステルポリオールおよびポリエーテルエステルポリオールとしては、主として直鎖状あるいは分岐状の化合物が挙げられる。コハク酸、アジピン酸、フタル酸、無水マレイン酸などの多価の飽和または不飽和カルボン酸、あるいは該カルボン酸無水物などの多価カルボン酸類と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロニルプロパンなどの多価の飽和または不飽和のアルコール類、比較的低分子量のポリエチレングリコール、比較的低分子量のポリプロピレングリコールなどのポリアルキレンエーテルグリコール類、あるいはそれらアルコール類の混合物などの多価アルコール類を縮合することにより得ることができる。さらにポリエステルポリオールとしてはラクトンおよびヒドロキシ酸から得られるポリエステル類も挙げられる。この他、ポリエーテルエステルポリオールとしては、予め製造されたポリエステル類に、エチレンオキシドあるいはプロピレンオキシドなどを付加せしめたポリエーテルエステル類も使用することができる。

上記（2）の有機ポリイソシアネートとしては、トルイレンジイソシアネートの異

性体類、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；キシリレンジイソシアネートなどの芳香族脂肪族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、4, 4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；またはこれらの化合物を単一あるいは複数混合して、トリメチロールプロパンなどと付加させたポリイソシアネート類；などが挙げられる。

上記(3)の鎖伸長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどのグリコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール類；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジンなどのジアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミノアルコール類；チオジエチレングリコールなどのチオジグリコール類；水；などが挙げられる。

上記のウレタンポリマーを合成するには、通常、上記鎖伸長剤を用いた一段式あるいは多段式イソシアネート重付加方法により、150℃以下、好ましくは70～120℃の温度において、5分～数時間反応させる。活性水素原子に対するイソシアネート基の比は、1以上であれば自由に選択できるが、得られるウレタンプレポリマー中に遊離のイソシアネート基が残存することが必要である。さらに遊離のイソシアネート基の含有量は10質量%以下であればよいが、ブロック化された後のウレタンポリマー水溶液の安定性を考慮すると、7質量%以下であるのが好ましい。

得られたウレタンプレポリマーは、ブロック化剤（好ましくは重亜硫酸塩）を用いてブロック化を行う。重亜硫酸塩を用いる場合では、重亜硫酸塩水溶液と混合し、約5分～1時間、よく攪拌しながら反応を進行させる。反応温度は60℃以下とするのが好ましい。その後、水で希釈して適当な濃度にし、熱反応型水溶性ウレタン組成物とする。この組成物は使用する際、適当な濃度および粘度に調整する。上記組成物は、通常80～200℃前後に加熱すると、ブロック化剤の重亜硫酸塩が解離し、活性なイソシアネート基が再生するために、プレポリマーの分子内あるいは分子間で起こる重付加反応によってポリウレタン重合体が生成したり、他の官能基への付加を起こす性質を有するようになる。

上記のブロック型イソシアネート基を有するポリウレタン樹脂としては、第一工業製薬株式会社製の「エラストロン（商品名）」が代表的に例示される。エラストロンは、重亜硫酸ソーダによってイソシアネート基をブロックしたものであり、分子末端

に強力な親水性を有するカルバモイルスルホネート基が存在するため、水溶性となっている。

第2の密着性改質層形成用塗布液を調製する際の、上記共重合ポリエステル樹脂(a)と上記ポリウレタン樹脂(b)との質量比は、(a) : (b) = 90 : 10 ~ 10 : 90とすることが好ましく、(a) : (b) = 80 : 20 ~ 20 : 80とすることがより好ましい。

中間屈折率層や第2の密着性改質層を形成するための塗布液には、熱架橋反応を促進させるために触媒を添加してもよい。触媒としては、例えば、無機物質、塩類、有機物質、アルカリ性物質、酸性物質および含金属有機化合物など、種々の化学物質が用いられる。また水溶液のpHを調節するために、アルカリ性物質あるいは酸性物質を添加してもよい。

中間屈折率層や第2の密着性改質層を基材フィルム表面に、塗布法により形成する際には、基材フィルムへの濡れ性を高めて塗布液を均一にコートするために、公知のアニオン性またはノニオン性の界面活性剤を添加して用いることができる。

中間屈折率層形成用塗布液および第2の密着性改質層形成用塗布液に用いる溶剤としては、水；水とアルコール類（エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコールなど）の混合溶剤；などが挙げられる。アルコール類を用いる場合には、全塗布液中50質量%未満とすることが好ましい。さらに、全塗布液中10質量%未満であれば、アルコール類以外の有機溶剤を溶解可能な範囲で混合してもよい。ただし、塗布液中、アルコール類とその他の有機溶剤との合計量は50質量%未満とする。

アルコール類を含む有機溶剤を上記上限値以下の量で用いると、塗布液の塗布後乾燥の際に乾燥性が向上すると共に、水の場合に比べて塗布膜の外観が向上するという効果が得られる。アルコール類を含む有機溶剤量が上記上限値を超えると、溶剤の蒸発速度が速くなるため塗工中に塗布液の濃度変化が起こり、塗布液粘度が上昇して塗工性が低下することから、塗布膜の外観不良を起こす虞があり、さらには火災などの危険性も懸念される。

また、中間屈折率層形成用塗布液および第2の密着性改質層形成用塗布液中の固形分濃度（後述する粒子を除く）は、30質量%以下、より好ましくは10質量%以下とすることが推奨される。

ちなみに塗布液の溶液粘度は1.0 Pa・s以下が好ましい。溶液粘度が大きすぎるとスジ状の塗布厚み斑が発生し易い。

中間屈折率層および第2の密着性改質層は、易滑性付与を目的として、滑剤となる

粒子を含有していることが望ましい。上記の通り、二軸配向積層ポリエステルフィルムでは、透明性向上の観点から、実質的に粒子を含有しない構成を採用することが好ましい。しかしながら、このような構成を採用すると、基材フィルムの滑り性や巻き取り性などのハンドリング性が低下する問題が生ずる。この問題を解決するために、中間屈折率層および第2の密着性改質層では、易滑性付与を目的とした滑剤粒子を含有して、これらの層表面に適度な突起が形成されていることが好ましい。

よって、中間屈折率層形成用塗布液および第2の密着性改質層形成用塗布液には、滑剤となる粒子が含まれていることが好ましい。かかる粒子の例としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデンなどの無機粒子；架橋高分子粒子（例えば架橋ポリメチルメタクリレート粒子）、シュウ酸カルシウムなどの有機粒子；を挙げることができる。中でも、中間屈折率層や第2の密着性改質層の構成樹脂にポリエステルを用いる場合には、ポリエステルとの屈折率が比較的近く、高い透明性が得易いことから、シリカが好ましい。

上記粒子の平均粒径は、 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が一般的であり、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が更に好ましい。平均粒径が大きすぎると、中間屈折率層や第2の密着性改質層表面が粗面化しすぎて、透明性が低下する傾向にある。他方、平均粒径が小さすぎる粒子では、易滑性が十分に確保できないときがある。

また、中間屈折率層形成用塗布液や第2の密着性改質層形成用塗布液中の粒子含有量は、塗布・乾燥後の層中の含有量が60質量%以下となるようにすることが一般的であり、50質量%以下となるようにすることがより好ましく、40質量%以下になるようにすることが更に好ましい。粒子含有量が多すぎると、中間屈折率層や第2の密着性改質層による密着性向上効果が損なわれることがある。

上記粒子は2種類以上配合してもよく、同種の粒子で平均粒径の異なるものを配合してもよい。いずれにしても、粒子全体の平均粒径および合計の含有量が、上記範囲を満足するように調整することが好ましい。

中間屈折率層形成用塗布液および第2の密着性改質層形成用塗布液を二軸配向積層ポリエステルに塗布する際には、塗布液中の粒子の粗大凝集物を濾過により除去することが好ましい。濾材のタイプは特に限定されないが、例えばフィラメント型、フェルト型、メッシュ型が挙げられる。濾材の材質は、上記の性能を有しており且つ塗布液に悪影響を及ぼさなければ特に限定はされないが、例えば、前記したステンレス鋼

の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなどが挙げられる。

中間屈折率層形成用塗布液や第2の密着性改質層形成用塗布液には、その効果を損なわない範囲で帯電防止剤、顔料、有機フィラー、潤滑剤などの種々の添加剤を混合してもよい。さらに、塗布液が水性であるため、その効果を損なわない範囲で、更なる性能向上のために、他の水溶性樹脂、水分散性樹脂、エマルジョンなどを塗布液に添加してもよい。

中間屈折率層形成用塗布液や第2の密着性改質層形成用塗布液を基材フィルムに塗布するには、公知の任意の方法で行うことができる。例えば、リパースロールコート法、グラビアコート法、キスコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ワイヤーバーバーコート法、パイプドクター法、含浸・コート法、カーテンコート法などが挙げられ、これらの方法を単独であるいは組み合わせて行うことができる。

塗布液を塗布するタイミングは、基材フィルムが二軸延伸フィルムである場合は、二軸延伸後、熱固定が完了し、二軸配向フィルムが完成した時点でもよいが、二軸配向フィルムの製造工程中とするのがより好ましい。さらに好ましくは、二軸配向フィルムの結晶配向が完了する前の段階である。この場合、中間屈折率層、第2の密着性改質層共に、塗布液の塗布量〔基材フィルムへの付着量〕は、走行している二軸配向積層ポリエステルフィルム〔あるいは、二軸配向積層ポリエステルフィルムの中間製品〕1m²当たり、0.01～5gとすることが好ましく、0.2～4gとすることがより好ましい。

例えば、二軸配向積層ポリエステルフィルムが逐次二軸延伸法により製造される場合であって、二軸配向積層ポリエステルフィルムの製造工程における一軸延伸後（一軸配向フィルム）に上記の各塗布液を塗布した場合では、塗布後の一軸配向フィルムは、延伸および熱固定のためにテンターに導かれ、そこで加熱されるため、熱架橋反応により安定な被膜〔中間屈折率層および第2の密着性改質層〕が形成された基材フィルムとなる。

なお、反射防止層のハードコート層と中間屈折率層との密着性や、近赤外線吸収層との密着性（中間屈折率層または第2の密着性改質層）をより高める観点からは、塗布液の塗布後、100℃以上の温度で、1分以上の熱処理を施すことが望ましい。

また、中間屈折率層形成用塗布液や第2の密着性改質層形成用塗布液を塗布する際の環境としては、埃の付着を少なくするために、クリーン度をクラス1000以下とすることが望ましい。

〔粘着層〕

本発明の近赤外線吸収フィルムを近赤外線吸収フィルターとして用いる場合には、プラズマディスプレイパネル表面や、電磁波遮断層（後述する）に貼着し固定するために粘着層を備えることが望ましい。このため、粘着層は、近赤外線吸収層表面に形成される。この粘着層に用いる透明粘着剤は特に限定されず、当該技術分野で公知のものが使用できる。例えば、ブチルアクリレートなどのアクリル系粘着剤；ゴム系粘着剤；SEBS（スチレン－エチレン－ブタジエンスチレン）、SBS（スチレン－ブタジエンスチレン）などの熱可塑性エラストマー（TPE）をベースとしたTPE系粘着剤；などが挙げられる。なお、粘着層を使用するまでは、粘着層の表面を公知のセパレータフィルム（シリコーン処理を施したPETフィルムなど）で保護しておくことが好ましい。

〔近赤外線吸収フィルムの特性〕

次に、本発明の近赤外線吸収フィルムの好適な特性について説明する。なお、これらの特性は、本発明のフィルムが上述の構成を採用することで確保可能である。

本発明の近赤外線吸収フィルムは、上記の通り、近赤外線領域の吸収が大きなことが要求されると共に、可視光線領域の透過率が高いことが好ましく、具体的には、450～650nmの波長域の光の透過率が55%以上、より好ましくは60%以上であり、且つ820～1100nmの波長域の光の透過率が20%以下、より好ましくは15%以下であることが推奨される。

本発明の近赤外線吸収フィルムを用いたプラズマディスプレイ用前面フィルターにおいては、前記したように、波長550～620nmの範囲に極大吸収を有する色補正色素を用いて、550nmから600nmの波長域における透過率が10～60%となるように選択的に特定波長を吸収させ、かつ820nmから1100nmの波長域における透過率を20%以下とすることで、ディスプレイに表示される画像の色バランスを向上させることも可能である。550nmから600nmの波長域における透過率は、より好ましくは15～50%であり、特に好ましくは18～45%である。また、820nmから1100nmの波長域における透過率は、より好ましくは15%以下である。

特に、第1の密着性改質層を用いた場合、本発明の近赤外線吸収フィルムは、高温高湿下に長時間放置しても、その分光特性や色調の変化が極めて抑制されたものとなり、具体的には、以下の特性を有するようになる。

分光特性については、下式（1）で表される透過率の変化量V（%）の最大値が

7%以下、より好ましくは5%以下であることが推奨される。

$$V = 100 \times |T_{0(WL)} - T_{1(WL)}| / T_{0(WL)} \cdots (1)$$

ここで、 $T_{0(WL)}$ および $T_{1(WL)}$ は、波長WLでのフィルムの透過率であり、温度60℃、相対湿度95%で500時間保管前 ($T_{0(WL)}$)、および該保管後 ($T_{1(WL)}$) に測定される値を意味し、WLは450nm～1100nmの各波長を表す。

これはすなわち、温度：60℃、相対湿度：95%、時間：500時間の条件での保管前後のフィルムについて、450～1100nmの各波長の光の透過率を測定した場合に、最も透過率の変化が大きな波長における変化量Vが7%以下、という意味である。変化量Vの最大値が上記上限値を超えると、フィルムを保管前後で見比べた場合に、色調の変化が顕著となる傾向にある。

色調については、下式(2)で表される $L^*a^*b^*$ 表色系の色座標 b^* の差 Δb^* が-3以上3以下、より好ましくは-2以上2以下であることが推奨される。

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0 \cdots (2)$$

ここで、 b^*_0 および b^*_1 は、透過光により求められるフィルムの b^* であり、温度60℃、相対湿度95%で500時間保管前 (b^*_0)、および該保管後 (b^*_1) に測定される値を表す。なお、「 $L^*a^*b^*$ 表色系の色座標 b^* 」とは、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$ 色空間) で定められる b^* を意味する。

Δb^* が上記範囲外のときには、フィルムを保管前後で見比べた場合に、色調の変化が顕著となる傾向にある。なお、 b^* は負に大きくなるほど青味が強くなり、正に大きくなるほど黄色味が強くなることを意味している。

[近赤外線吸収フィルムロールの特性]

次に、本発明の近赤外線吸収フィルムであって、長さ100m以上、幅0.5m以上の長尺フィルムが巻き取られている近赤外線吸収フィルムロールの特性について説明する。

このロールに巻き取られている長尺フィルムは、下記測定法(A)により求められるフィルムの長手方向(MD)の色差 ΔE (MD)の最大値が2.0以下である。

(A) 上記フィルムの色調測定を行うに当たり、該フィルムの長手方向(MD)について、フィルム物性が安定している定常領域の一端を第1端部、他端を第2端部としたとき、第1端部の内側2m以内で1番目の測定を、また、第2端部の内側2m以内で最終の測定を行うと共に、1番目の測定箇所から約10m毎に測定を行い、各測定箇所において下記式(3)で定義される色差 ΔE (MD)を算出する。

$$\Delta E(MD) = [(L_a - L_m)^2 + (a_a - a_m)^2 + (b_a - b_m)^2]^{1/2}$$

… (3)

ここで、 L_m 、 a_m 、 b_m は、各測定箇所における色調 L 、 a 、 b を意味し、 L_a 、 a_a 、 b_a は、全測定箇所における色調 L 、 a 、 b の平均値を意味する。

また、下記測定法 (B) により求められるフィルムの幅方向 (フィルムの長手方向に直交する方向; TD) についての色差 ΔE (TD) の最大値は1.0以下である。

(B) 上記フィルムの色調測定を行うに当たり、該フィルムの幅方向 (TD) について、フィルム物性が安定している定常領域の一端を第1端部、他端を第2端部としたとき、第1端部の内側0.1m以内で1番目の測定を、また、第2端部の内側0.1m以内で最終の測定を行うと共に、1番目の測定箇所から最終の測定箇所の間で、略等間隔に3箇所測定を行い、これら5箇所の測定箇所において下記式 (4) で定義される色差 ΔE (TD) を算出する。

$$\Delta E (TD) = [(L_a - L_m)^2 + (a_a - a_m)^2 + (b_a - b_m)^2]^{1/2}$$

… (4)

ここで、 L_m 、 a_m 、 b_m 、 L_a 、 a_a 、 b_a は、上記 (A) の場合と同じ意味である。

色調測定をフィルムの定常領域で測定するのは、本発明のフィルムは、後述するように透明基材上に近赤外線吸収層を形成するための塗布液を塗布し、乾燥させる工程を経て製造されるものであるが、かかる塗布液の塗布工程や乾燥工程での操作が安定するまでは、フィルム物性が変動することがある。本発明は、上記塗布工程や乾燥工程での操作が不安定な時に得られるフィルムの色差 ΔE (MD) や ΔE (TD) の均一化を図ることを技術思想とするものではなく、これらの工程での操作が安定し、製造が定常状態に入ったときに得られる物性の安定したフィルムにおいて、従来よりも高度に色差 Δ の均一化を図るものである。

なお、フィルム物性が安定した定常領域 (製造が定常状態に入ったときに得られるフィルム部分) の数は、通常、一つのフィルム中、一箇所 (フィルム全長に亘って一箇所の場合を含む) だけである。しかし、製造状況によっては複数箇所に存在することもあり得るので、この場合、色調測定は、定常領域でのみ行えばよい。また、上記定常領域は、例えば、色差 Δ の値で評価できる。すなわち、色差 Δ が2以下で安定しているところを定常領域と見ればよい。

色調の測定は、色差計 (日本電色工業製、ZE-2000など) を用い、標準光をD65光源とし、視野角を10度として、近赤外線吸収層側に光を照射して行い、 L a b 表示系の L 値、 a 値、 b 値を求める。色調の測定は、上記各測定箇所において測定サンプルを切り出し、これらのサンプルについて色調を測定する方法のみならず、

長手方向の色調測定の場合は、フィルムを巻き取ってフィルムロールとし、該フィルムロールからフィルムを引き出し、別のロールに巻き取りつつ測定するオンライン測定法を用いることができる。

長手方向の色差 ΔE (MD) は、下記の測定法により求められる。

まず、フィルムの色調測定を行う。色調測定は、フィルムの長手方向について、フィルム物性が安定している定常領域で行うこととし、該定常領域の一端を第1端部、他端を第2端部としたときに、第1端部の内側2 m以内で1番目の測定を、また、第2端部の内側2 m以内で最終の測定を行うと共に、1番目の測定箇所から約10 m毎に測定を行う。

なお、各測定箇所におけるフィルムの測定部位としては、フィルムの幅方向の位置を合わせることが好ましい。例えば、1番目の測定箇所において、フィルム幅方向の中央部で色調測定を行った場合には、2番目以降の測定箇所においても、フィルム幅方向の中央部で色調測定を行う、という意味である。フィルム幅方向における色調の測定部位を合わせておかないと、長手方向の色調の変動が正しく評価できないことがあるからである。

L値は明度を示す尺度であり、数値が大きいほど黒ずみが少なく、明度が高いことを意味している。a値は赤味を示す尺度であり、数値が大きいほど赤味が強く、マイナス側に数値が大きくなるほど緑味が強くなる。b値は黄味を示す尺度であり、数値が大きいほど黄味が強く、マイナス側に数値が大きくなるほど青味が強くなる。

各測定箇所において、L値、a値、b値を求め、上記式(3)によって各測定箇所の色差 ΔE (MD) を算出する。このようにして求められる各測定箇所での色差 ΔE (MD) のうち、最大の値を示すものが2.0以下でなければならない。

色差 ΔE (MD) の最大値が上記上限値を超えるフィルムでは、フィルムの長手方向での色調の変動が大きく、該フィルムから得られる多数のプラズマディスプレイ用フィルターにおいて、製品間(フィルター間)の色調が異なることとなり、品質の安定したプラズマディスプレイ用フィルターの提供が困難となる。色差 ΔE (MD) の最大値は、1.0以下であることがより好ましく、0.5以下であることが更に好ましい。

フィルムの色調としては、例えば、上記a値は-10.0以上+10.0以下、上記b値は-10.0以上+10.0以下であることが好ましい。a値およびb値がこのような範囲内であれば、プラズマディスプレイ用フィルターに用いた場合でも、ナチュラルな色となる。このような色調の調整は、近赤外線吸収色素の種類、近赤外線

吸収色素の、近赤外線吸収層の平面視での単位面積当たりの濃度、さらには、他の色素の混合により達成できる。なお、本発明のフィルムは、後述するように、その前面および／または裏面に、他の光学フィルムや粘着層などを設けるなどして、プラズマディスプレイ用フィルターとされることがあるが、こうした層などが設けられる場合には、これらも含めてナチュラルな色となるように、色調の調整を行うことが望ましい。

L値は高いほど好ましい。L値を高くするほど、プラズマディスプレイ用フィルターとしたときに明るいプラズマディスプレイを提供できる。L値は、80以上であることが好ましく、85以上であることがより好ましい。

また、フィルム幅方向(TD)においては、上記測定法(B)により求められる色差 ΔE (TD)の最大値が1.0以下である。0.5以下であることがより好ましい。なお、前記測定法(B)における端部とは、幅方向における端部である。

長手方向の色調の変動が抑えられていると共に、幅方向の色差 ΔE (TD)が上記上限値以下のフィルムであれば、該フィルムから得られる多数のプラズマディスプレイ用フィルターにおいて、製品間(フィルター間)での色調斑が抑えられていることに加えて、個々の製品で見ても、色調斑が高度に抑えられており、より高品質のプラズマディスプレイ用フィルターの提供が可能となる。すなわち、フィルム幅方向の色差 ΔE (TD)が上記上限値を超えるフィルムでは、プラズマディスプレイ用フィルターとした場合に、ディスプレイ画面の色斑の原因となる場合がある。

このような色調の変動が抑制された(すなわち、フィルムの長手方向の色差 ΔE (MD)およびフィルム幅方向の色差 ΔE (TD)の最大値が上記上限値以下に制御された)近赤外線吸収フィルムは、下記製造方法を採用することにより、得ることができる。

[近赤外線吸収フィルムおよびフィルムロールの製造方法]

次に、本発明の近赤外線吸収フィルムおよび長尺のフィルムが巻回されたフィルムロールの好適な製造方法について説明する。

近赤外線吸収フィルムを製造するには、例えば、近赤外線吸収色素、樹脂、界面活性剤および有機溶剤を含有する近赤外線吸収層用塗布液を、透明基材フィルム上に連続的に塗布する工程、および連続的に乾燥する工程により、透明基材フィルム(以下、単に透明基材ということがある)上に近赤外線吸収層を連続的に形成する方法が採用できる。なお、透明基材と近赤外線吸収層との間に設けてもよい層(第1の密着性改質層等)は、各層のところで説明した形成方法によって、近赤外線吸収層形成前に形

成しておく。

上記乾燥工程後に、オンラインでフィルムの色調および／または特定波長の光線透過率を測定し、該測定結果に応じて塗布液の塗工条件および／または乾燥条件を調整することで、フィルムの長手方向にわたって色調の変動が抑制されたフィルム、すなわち、上記測定法（A）により求められる色差 ΔE （MD）の最大値が上記上限値以下に制御されたフィルムを得ることができる。

塗工条件としては、塗布液の塗布量を調整することが挙げられる。塗布液の塗布量は、フィルムのL値に影響を与えるため、例えば、製造中のフィルムの色調をオンラインで随時監視し、L値が高いときには塗布液の塗布量が多くなるように、他方、L値が低いときには、塗布液の塗布量が少なくなるように変更する。変更後の色調（L値）の変動が収まれば、その塗布量でフィルム製造を継続し、そうでない場合は、再び塗布量の変更を行う。

塗布液の塗布量は、例えば、後述のリバースグラビアコート装置で塗布を行う場合には、フィルムの走行速度Fに対するグラビアロールの回転速度Gの速度比 G/F 、グラビアロールに対するドクターブレードの接圧や接角を変更することで、調整できる。すなわち、塗布量を多くするには、 G/F を大きく、ドクターブレードの接圧を小さく、接角を小さくする方向に調整すればよい。また、塗布量を減じるには、 G/F を小さく、ドクターブレードの接圧を大きく、接角を大きくする方向に調整すればよい。塗布液の塗布量の調整は、いずれか一つの条件を変更して行ってもよく、複数の条件を変更して行っても構わない。

また、乾燥条件としては、乾燥効率を調整することが挙げられる。乾燥効率が変わると、フィルムのa値およびb値に影響を与えるため、例えば、製造中のフィルムの色調をオンラインで随時監視し、a値やb値の変化が生じた場合には、乾燥効率の調整を行う。乾燥効率を調整する方法としては、フィルムの走行速度（乾燥時間）、乾燥風の温度、風量（風速）を制御すればよい。すなわち、より乾燥を進めるには、フィルムの走行速度を下げ、乾燥風の温度を上げ、風量を増大させる方向に制御すればよい。他方、より乾燥の程度を落とすには、フィルムの走行速度を高め、乾燥風の温度を下げ、風量を減少させる方向に制御すればよい。乾燥効率の調整は、いずれか一つの条件を変更して行ってもよく、複数の条件を変更して行っても構わない。例えば、a値が高い場合および／またはb値が低い場合には、乾燥効率を高めるように調整すればよく、他方、a値が低い場合および／またはb値が高い場合には、乾燥効率を落とすように調整すればよい。

なお、フィルム製造時の色調測定は、フィルムの色差 ΔE 算出のための色調測定と同じ方法が採用できる。

また、フィルム製造時の管理を、特定波長の光線透過率で行う場合には、該特定波長の光の透過率をオンラインで随時監視し、透過率に変動が見られれば、これを安定化するように、塗工条件および／または乾燥条件を制御すればよい。例えば、光線透過率が大きくなる方向へ変動している場合には、塗布液の塗布量を増大させる方向へ変更すればよく、光線透過率が小さくなる方向へ変動している場合には、塗布液の塗布量を減少させる方向へ変更すればよい。塗布液の塗布量や、乾燥効率の調整方法は、色調をオンラインで監視する場合について説明した方法を採用することができる。

特定波長の光線透過率は、例えば、分光光度計（大塚電子製、MCPD-3000など）を用い、近赤外線吸収層側から特定波長の光を照射し、室内の空気の透過率を参照値（ブランク）として測定することができる。

透明基材上に塗布液を塗布する方法としては、例えば、上記例示の各種方法が採用できるが、グラビアコート方式による塗布方法が好ましく、特に、リバース回転するグラビアロールによって液供給パンから塗布液をかきあげ、ドクターブレードによって余分な塗布液をかき落とす「リバースグラビアコート方式」による塗布方法が好適である。こうしたグラビアコート方式、特にリバースグラビアコート方式を採用することで、より均一な塗布が可能となる。また、後述するように幅方向に均一に塗布するには、キスコート方式が好適である。図1にリバースグラビアコート方式を採用した装置（リバースグラビア・キスコート装置）を示す。なお、近赤外線吸収層は、本質的に連続層である。よって、グラビアコート方式によっても、近赤外線吸収層は連続層とする。

上記リバースグラビアコート装置では、直径が80mm以下のグラビアロールを用いることが好ましい。直径が大きな場合には、フィルムの走行方向に畝スジが発生し易くなる。リバースグラビアコート装置で用いるドクターブレードは、公知のものが使用可能であるが、少なくともグラビアロールと接触する部分の表面〔グラビアロール上の塗布液と接触する刃先部分〕がセラミックス製のものが、摩耗し難く塗布液の塗布量を安定化させ易いことから推奨される。勿論、ドクターブレード全体がセラミックス製であることも好ましい。この他、例えばスウェーデン鋼の表面に、ニッケルメッキを施したドクターブレード（グラビアロールと接触する部分がニッケル製のドクターブレードに該当する）も、セラミックス製のドクターブレードよりは劣るものの摩耗し難く好適である。

リバースグラビアコート装置において、塗布量を制御するための要素としては、上述の通り、フィルムの走行速度に対するグラビアロールの回転数、ドクターブレードを接触させる角度、ドクターブレードの押し圧などが挙げられる。塗布量を増やすためには、グラビアロールの回転数を高くすることが好ましい。フィルムの走行速度 F (m/分) に対するグラビアロールの回転速度 G (m/分) の速度比 G/F を 0.8 以上 1.5 以下に制御することが、グラビア目の転写、コート欠陥や塗布量の経時安定性の観点から好ましい。また速度比 G/F の下限は 0.9 がより好ましい。速度比 G/F の上限は、1.2 が好ましく、1.1 がさらに好ましい。速度比 G/F が小さ過ぎると、転写量が少なくなり、グラビア目がレベリングせずに残り易くなる。他方、速度比 G/F が大き過ぎると、横段斑、泡スジなどのコート欠陥が発生し易くなる他、ドクターブレードが磨耗し易くなったり、塗布量の経時安定性が不良となる頻度が高くなったりする。なお、グラビアロールの回転速度 F (m/分) は、グラビアロールの回転数 (回転数/分: rpm) にグラビアロールの円周 [円周率 \times ロール直径 (mm)] を乗し、単位を m/分 に換算することにより算出できる。

ドクターブレードをグラビアロール上の塗布液に接触させる角度としては、内角で $20 \sim 70^\circ$ が好ましい。角度が小さ過ぎる場合 (グラビアロールをドクターブレードの腹で抑えるような状況) には、グラビアロール表面の塗布液のかき取り力が低下して塗布量が増大する他、ドクターブレードの磨耗は生じ難いものの、ドクターブレードに振動などが発生し易く、近赤外線吸収層の外観が悪化し易い。他方、角度が大きい場合 (グラビアロールにドクターブレードを突き刺す状況) では、グラビアロール表面の塗布液のかき取り力が向上して塗布量が低下し、ドクターブレードの振動なども発生し難くなるものの、磨耗し易いといった問題が発生する。

ドクターブレードの接圧は、該ブレードが若干しなる程度に調整することが、フィルム幅方向の塗布量を均一化し得る点で好ましい。

また、フィルム幅方向の色調の変動を抑制し、該幅方向の色差 ΔE (TD) を上記上限値以下とするには、近赤外線吸収層を形成するための塗布液の塗布を、キスコート方式で行い、透明基材の塗布部における長手方向の張力を、 0.5 N/mm^2 以上 1.2 N/mm^2 以下 (より好ましくは 1.0 N/mm^2 以下) に制御して実施することが好ましい。

キスコート方式では、塗布の際には、透明基材の片面 (塗布面) のみが、塗布液を塗布するための塗布ロールと接触し、他面はフリーの状態 (何にも接触しない状態) である。塗布液の塗布の際に、透明基材の塗布面と反対面がロールなどに接触するこ

とによって、該ロール表面に異物が付着している場合や、該ロール表面の微小突起などが形成されている場合には、近赤外線吸収層の外観にも影響が及ぶこともあるが、キスコート方式を採用すれば、こうした影響を回避できるため、より近赤外線吸収層の外観をより均一とすることができる。

キスコート方式を採用して、透明基材上に塗布液を安定して塗布するには、透明基材の塗布部の前後にロールを設置し、透明基材の長手方向に張力をかけて塗布部の平面性を維持するが、この際の張力を上記範囲内に制御することで、透明基材の幅方向に均一に塗布液を塗布できるため、フィルム幅方向における色調の変動が高度に抑制される。上記張力が低過ぎると、透明基材の走行性が不良となり、蛇行などが生じ易くなり、フィルム幅方向に亘って塗布液の塗布の均一性が損なわれて、フィルム幅方向で色調変動が生じ易くなる。他方、上記張力が高過ぎると、透明基材がロール（塗布部の前後のロール）の中央部に寄り、走行方向（長手方向）と平行にトタン状の波が発生し、透明基材の幅方向において、キスロール（塗布ロール）と透明基材の接触の均一性が損なわれるため、却ってフィルム幅方向の色調の変動が大きくなることがある。

透明基材の塗布部における長手方向の張力は、該塗布部の前後に設置されたロールの回転数のバランスを調整することで制御できる。また、フィルム走行時の上記張力は、例えば、ロールへの荷重をロードセルにより測定するといった一般的な方法により測定できる。

以上の通り、本発明のフィルム製造において、透明基材フィルムに塗布液を塗布する方式としては、リバースグラビアコート方式が好ましいと共に、フィルム幅方向の色調変動抑制の観点からは、キスコート方式が好適である。よって、塗布方式としては、図1に示したリバースグラビア・キスコート装置を用いるリバースグラビア・キスコート方式が最も好ましい。

塗布液の塗布量は特に制限はないが、乾燥後の量で、 1 g/m^2 以上、より好ましくは 3 g/m^2 以上であって、 50 g/m^2 以下、より好ましくは 30 g/m^2 以下とすることが推奨される。塗布量が少な過ぎると、近赤外線の吸収能が不足することがある。そのため、近赤外線吸収層の平面視での単位面積当たりの濃度を増やして、近赤外線の吸収能を目的のレベルに調整する必要が生じるが、この場合、色素間の距離が短くなるため、色素間の相互作用が強くなる結果、色素の劣化などが生じ易くなり、経時安定性が低下する傾向にある。

他方、塗布量が多過ぎると、近赤外線の吸収能は十分となるが、可視光域での透過

率が低下し、透明性が低下する傾向にあるため、このような近赤外線吸収フィルムを適用したプラズマディスプレイでは、輝度が低下することがある。これを回避するには、近赤外線吸収層の平面視での色素濃度を減らして、色素間の距離を長くすることにより、可視光域での透過率を高めることも考えられるが、そのためには近赤外線吸収層の厚みを大きくせざるを得ず、塗布液の塗布後の乾燥が不十分になり易い。その結果、近赤外線吸収層中の残留溶剂量が多くなり、色素の経時安定性が悪化し、特に高温高湿下で長期間保管（例えば、60℃、相対湿度95%、500時間）した場合に、フィルムの透過率や色調の変化が大きくなる傾向にある。一方、乾燥の際の温度を高めたり、時間を長くするなどして乾燥条件を厳しいものとする、例えば熱に弱い色素（ジインモニウム塩化合物など）が変性し易くなるのみならず、熱による透明基材の平面性不良が発生し易くなる。

塗布液を塗布した後の乾燥は、熱風乾燥、赤外線ヒーターによる乾燥など、公知の乾燥方法が採用できるが、乾燥速度が速い熱風乾燥が好適である。そして、近赤外線吸収色素の変性を抑制しつつ、残留溶剂量を低減させるためには、2段階以上の多段階熱風乾燥工程を行うことが推奨される。

第1段目の乾燥工程（恒率乾燥工程）では、熱風温度、乾燥時間、風速が重要である。具体的には、乾燥温度を20～80℃とすることが好ましい。乾燥温度が20℃未満では乾燥が不十分となりやすい。したがって、第1段目の乾燥工程における乾燥温度の下限は30℃がより好ましく、特に好ましくは35℃である。一方、乾燥温度が80℃を超えると、塗膜中の溶剤が不均一に蒸発するため、塗工斑が発生し易くなる。したがって、第1段目の乾燥工程における乾燥温度の上限は75℃がより好ましく、特に好ましくは70℃である。

また、第1段目の乾燥工程における乾燥時間を、10秒以上120秒以下とすることが好ましい。乾燥時間が10秒未満であると、後段の乾燥工程で溶剤の蒸発量が多くなって、塗膜中の溶剤が不均一に蒸発するため、塗工斑が発生し易くなる。一方、乾燥時間が120秒を超える場合、溶剤の蒸発が抑制され、形成中の塗膜は粘着性のある状態で保持される。そのため、塗膜に異物が付着し、外観が悪化しやすくなる。

さらに、第1段目の乾燥工程における風速を、0.5m/秒以上30m/秒以下とすることが好ましい。風速が0.5m/秒未満では乾燥速度が遅くなり、乾燥に長時間を要するため、生産性が低下する。より好ましい風速は2m/秒以上である。一方、風速が30m/秒を超えると、塗膜中の溶剤が不均一に蒸発するため、塗工斑が発生し易くなる。

第2段目以降の乾燥工程のうち、最も乾燥温度の高い乾燥工程（減率乾燥工程）は、近赤外線吸収層中の残留溶剤量を5.0質量%以下、好ましくは3.0質量%以下に減少させるために特に重要な工程であり、前記残留溶剤量は熱風温度、乾燥時間、風速によって制御でき、下記式（5）～（7）を同時に満足させることが好ましい。なお、下記式（5）～（7）において、風速の単位はm/秒、熱風温度の単位は℃、乾燥時間の単位は分、コート厚みの単位は μm である。

$$\text{風速} \times (\text{熱風温度} - 20) \times \text{乾燥温度} / \text{コート厚み} > 48 \quad \cdots (5)$$

$$\text{熱風温度} : 80 \sim 180 \quad \cdots (6)$$

$$\text{乾燥時間} : 0.083 \sim 60 \quad \cdots (7)$$

最も乾燥温度が高い乾燥工程における熱風温度は、第1段目の乾燥工程における熱風温度よりも高くし、80℃以上180℃以下の範囲とすることが好ましい。下限値は100℃がさらに好ましく、120℃がより好ましい。上限値は170℃がさらに好ましい。また、前記の熱風温度は、近赤外線吸収層を構成する樹脂のガラス転移温度以上であることが特に好ましい。風の温度が低過ぎると、近赤外線吸収層中の残留溶剤量が減少し難くなる。乾燥温度が180℃を超えると色素の劣化が著しくなり、基材フィルムの変形が大きくなったり、基材に熱シワが発生して平面性不良となり易いなどの問題が発現しやすくなる。この工程での乾燥時間は、5秒以上60分以下とすることが好ましい。下限値は10秒がさらに好ましく、特に好ましくは20秒とする。一方、上限値は30分がさらに好ましく、特に好ましくは15分である。

また最も乾燥温度が高い乾燥工程における熱風速度は、0.5～40m/秒が好ましい。下限値は1.0m/秒がさらに好ましく、特に好ましくは2.0m/秒である。一方、上限値は30m/秒がさらに好ましく、特に好ましくは20m/秒である。

このような多段階乾燥工程の採用により、近赤外線吸収色素の変性を抑制しつつ、残留溶剤量を低減させることができる。すなわち、第1段目の恒率乾燥工程では比較的マイルドな条件で乾燥を行うので、近赤外線吸収層形成用塗膜から溶剤が均一に蒸発するとともに、界面活性剤が塗膜表面に局在化するため、均一な表面を有する近赤外線吸収層を形成させることができる。その結果、塗工斑の少ないフィルムを得ることが可能となる。

この第1段目の乾燥を過酷な条件で行う（風の温度を高く、風量を大きくする）と、界面活性剤の塗膜表面への局在化が起こりにくくなる。その結果、耐久性向上や滑り性付与の効果がでにくいだけでなく、塗布液が包含していた泡に由来する微小なコート抜け、微小なハジキ、クラックなどの微小な欠点が生じ易くな

る。

逆に、初期乾燥をマイルドな条件にしすぎる（熱風温度が低い、熱風の風量が小さい）場合には、塗膜の外観は良好になるが、乾燥時間が掛かりコスト面で問題があるばかりか、ブラッシング等の問題が発生しやすくなる。

近赤外線吸収フィルムでは、近赤外線吸収層の塗工斑は狭い面積において濃淡の差が大きい場合に特に目立つため、塗工斑の少ないフィルムが望ましいのである。なお、塗工斑の評価は、長尺の近赤外線吸収フィルムから15cm四方にフィルム試料を切り出し、さらに5cm四方に切り出した計9点の試料について、 $L^*a^*b^*$ 表色系の L^* を測定し、9点の L^* の測定値の最大値と最小値の差により評価した。なお、 L^* の差が小さいほど、塗工斑が少ないことを意味する。本発明では、 L^* の差が2.0未満であれば実用上使用可能であるが、1.5以下がさらに好ましく、1.0以下が特に好ましい。そして、最も乾燥温度の高い減率乾燥工程では、残留溶剤量を減少させることで、樹脂中の近赤外線吸収色素の耐湿熱性をさらに改善することが可能となる。

その後は冷却工程を行うことが好ましい。冷却工程は、乾燥工程の最終工程である。この工程では、樹脂（近赤外線吸収層中の樹脂）の T_g 以下の温度の風で冷却し、フィルムがフラットな状態で透明基材の温度を樹脂の T_g 以下とすることが好ましい。より好ましい風の温度は $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $T_g - 10^\circ\text{C}$ 以下である。フィルムが高温のまま乾燥炉から出た場合には、近赤外線吸収層表面が、巻き取りまでの間に、フィルム走行用ロールと接触した際に滑り性が不良となり、該層表面にキズが発生し易くなる他、フィルムにカールなどが発生する場合がある。冷却工程では、風速を、例えば2～50m/秒とすることが好ましく、また、冷却時間は、例えば5～120秒とすることが望ましい。

乾燥工程では、フィルム全長に亘って、乾燥状態が安定するように制御することが好ましい。乾燥状態が変動してしまうと、例えば、近赤外線吸収層中の残留溶剤量が多い箇所では色素が劣化し易いため、フィルムの長手方向において、色調が変動してしまうことがある。特に塗工初期では、乾燥炉内の蒸発溶剤量が増えていき、徐々にその量が安定するようになるため、塗工開始から500m程度までは、乾燥効率が変化し易い。乾燥効率を安定化するには、乾燥温度、風（熱風）の風量（風速）、乾燥時間などを調整することで制御できる。

乾燥温度は、設定温度に対して、例えば $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲内に制御することが好ましく、温度制御を精度よく行うと共に、乾燥炉内の実温度が設定温度に達した後、例え

ば、30分以上放置して、乾燥温度を安定化させた後に、フィルム製造を行うことが好ましい。温度や風の風量制御を精度よく行うには、精度の高いヒーターやブローアを使用すればよく、乾燥時間については、精度の高い駆動装置を使用すればよい。

上記製造方法により得られる近赤外線吸収フィルムを巻き取りコア（紙管や金属管などの芯）に巻き取り、ロール状にしたものが本発明の近赤外線吸収フィルムロールである。もちろん、近赤外線吸収層以外の層を有する近赤外線吸収フィルムを有する場合は、適宜、各層形成に適した方法で、上記フィルムに積層すればよい。

〔近赤外線吸収フィルムの積層構成〕

本発明の近赤外線吸収フィルムの積層構成例を図2～4に示す。なお、図2～4では、10が基材フィルム、20が第1の密着性改質層、30が近赤外線吸収層を示している。図2や図3に示すように、近赤外線吸収層30は少なくとも1層あればよく、必ずしもフィルム両面に設ける必要はない。例えば、図3に示すように、基材フィルム10の両面に第1の密着性改質層20を設け、片方の第1の密着性改質層20の表面には近赤外線吸収層30を形成し、他方の第1の密着性改質層20には、必要に応じて別途設けられる粘着層（図示しない）を介して、近赤外線吸収層以外の機能性付与層（例えば、紫外線吸収層、電磁波遮断層、反射防止層など）を設けてもよい（これらの機能性付与層は図示しない）。また、基材フィルム10の下側の第1の密着性改質層20に変えて、中間屈折率層や第2の密着性改質層を設け、その下側に反射防止層を設けてもよい。

本発明の近赤外線吸収フィルムにさらに形成し得る他の機能性付与層について、代表例を挙げて説明する。例えば、本発明のフィルムがディスプレイ用途に適用される場合などでは、ディスプレイなどから放出される有害電磁波を除去する目的で、電磁波遮断層として、導電層を設けることができる。導電層としては、金属メッシュや透明導電薄膜が挙げられる。

金属メッシュの場合、開口率が50%以上のものを用いることが望ましい。金属メッシュの開口率が低い場合には、電磁波遮断性は良好となるが、可視光線透過率が不十分となる場合がある。金属メッシュの具体例としては、電気伝導性の高い金属箔をエッチング処理してメッシュ状にしたもの、金属繊維や高分子繊維の表面に金属をめっき法などで付着させた繊維を用いた織物状のメッシュなどが挙げられる。金属メッシュに用い得る金属は、電気伝導性が高く、安定性が良好であれば特に限定されず、如何なる金属も用い得るが、加工性やコストの点で、銅、ニッケル、タングステンなどが推奨される。

透明導電薄膜の場合は、十分な可視光線透過率を確保し得る透明性と、導電性を確保できる薄膜であれば特に限定されないが、例えば、酸化スズ、インジウム酸化物、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ビスマス、ITO（In-Sn複合酸化物）、FTO（フッ素をドーピングした酸化スズ）などの金属酸化物から形成される薄膜を用いることが推奨される。

透明導電薄膜の厚みは100 Å以上であって、1000 Å以下、より好ましくは500 Å以下であることが望ましい。透明導電薄膜の厚みが上記範囲を下回る場合には、該薄膜による層を用いた効果が十分に確保できない場合がある。他方、透明導電薄膜の厚みが上記範囲を超えると、該薄膜の着色のため、フィルムの色調が変化する傾向にある。

なお、上記透明導電薄膜の導電率を高めて本発明のフィルムに適用する場合は、金属酸化物／金属／金属酸化物の如き3層以上の積層構造とすることが好ましい。金属を構成要素に含めることで、高い可視光線透過率を維持しながら、優れた導電性を確保することができる。積層する金属は、導電性向上の観点から、金、銀、およびこれらを含む化合物が好適である。この場合の透明導電薄膜の全厚みは、上述した透明導電薄膜の好適な厚みの範囲内とすることが好ましい。また、積層されている金属の厚みは、50 Å以上であって、200 Å以下、より好ましくは100 Å以下であることが望ましい。金属の厚みが上記範囲を下回る場合は、これを積層する効果が十分に確保されず、他方、上記範囲を超える場合は、フィルムの可視光線透過率が低下してしまう。

透明導電薄膜を上記の如く積層構造とする場合であって、例えば、金属酸化物／金属／金属酸化物／金属／金属酸化物の如く5層とした場合などでは、中心の金属酸化物の厚みを、他の金属酸化物の厚みよりも大きくすることが好ましい。このような積層構造とすることで、透明導電薄膜全体の可視光線透過率が向上する。

[近赤外線吸収フィルムの用途]

本発明の近赤外線吸収フィルムは、例えば、近赤外線吸収フィルターとしてプラズマディスプレイの前面に設置した場合、該ディスプレイから放射される不要な近赤外線を吸収する。よって、プラズマディスプレイ操作のリモコンが近赤外線方式の場合、該ディスプレイから放射される近赤外線に起因するリモコンの誤動作を防止できる。

[近赤外線吸収フィルター]

以上説明した本発明の近赤外線吸収フィルムは、近赤外線吸収フィルターとして用

いられる。この本発明の近赤外線吸収フィルターにおいては、前記導電層が設けられていることが好ましい。この導電層は、フィルムの近赤外線吸収層とプラズマディスプレイパネルの間に位置するように設けられる。例えば、粘着層を介して近赤外線吸収層側に積層されていることが好ましい態様である。フィルターをプラズマディスプレイパネルへ貼着するための粘着層をフィルターの最表面に設けてもよい。

実施例

以下、実験例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実験例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。なお、本実験例で得られた樹脂の酸価、およびフィルムの評価方法は、以下の通りである。また、本実験例で測定した各樹脂の分子量は、全てゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値（ポリスチレン換算値）である。

〔塗布液粘度〕

20℃に塗布液を調節し、東京計器製のB型粘度計（BL）を用いて、ローター回転数60rpmにて測定した。

〔全光線透過率、ヘーズ〕

ヘーズメータ（日本電色工業製、NDH2000）を用いて、全光線透過率およびヘーズを測定した。

〔光線透過率〕

分光光度計（日立製作所製、U-3500型）を用い、波長200～1100nmの範囲で、近赤外線吸収層側から特定波長の光を照射し、室内の空気の透過率を参照値（ブランク）として測定する。近赤外線領域での光線透過率は、波長900～1100nmの光線透過率の平均値、ネオン光（ネオンオレンジ光）領域での透過率は、波長570～600nmでの光線透過率の平均値、可視光領域での透過率は、波長450～700nmでの透過率の平均値、紫外線透過率は380nmでの光線透過率、で評価する。

〔色調〕

色調の測定は、色差計（日本電色工業製、ZE-2000）を用い、標準光をD65光源とし、視野角を10度として、近赤外線吸収層側に光を照射して行い、Lab表示系のL値、a値、b値を求めた。

〔経時安定性〕

近赤外線吸収フィルターを、温度 60℃、湿度 95% 雰囲気中で 500 時間放置した後、上記の光線透過率、色調を測定した。

まず、近赤外線領域の透過率の平均値、および可視光領域の透過率の平均値の経時処理前後の変化量を下記式 (8) より求め、以下の判断基準でランク付けを行った。

◎：透過率の変化が 5% 未満

○：透過率の変化が 5% 以上 10% 未満

△：透過率の変化が 10% 以上 20% 未満

×：透過率の変化が 20% 以上

$$\text{変化量 (\%)} = (| \text{処理前の透過率} - \text{処理後の透過率} | / \text{処理前の透過率}) \times 100 \quad \dots (8)$$

次に、下記式 (9) で定義される色調の経時処理前後での変化量を求め、以下の判断基準でランク付けを行う。

◎：透過率の変化が 1 未満

○：透過率の変化が 1 以上 2 未満

△：透過率の変化が 2 以上 4 未満

×：透過率の変化が 4 以上

$$\text{変化量} = [(\text{処理前 a 値} - \text{処理後 a 値})^2 + (\text{処理前 b 値} - \text{処理後 b 値})^2]^{1/2} \quad \dots (9)$$

[塗膜外観]

(1) 微小欠点

近赤外線吸収層形成後のフィルター [粘着層を設ける前のフィルター] を白色フィルム上に置き、3 波長の蛍光灯下で目視観察し、下記の評価を行った。

なお、微小欠点は、面積 100 m²あたりの 300 μm 以上の大きさの欠点の個数を計測し、以下の判断基準に従ってランク付けを行った。

◎：微小欠点が 1 個未満

○：微小欠点が 1 個以上 5 個未満

△：微小欠点が 5 個以上 10 個未満

×：微小欠点が 10 個以上

(2) 塗工不良

塗工斑、スジなどの塗工不良の有無については、近赤外線吸収フィルムを白色フィルム上に置き、3 波長の蛍光灯の下で近赤外線吸収層面を目視観察し、以下の判断基準に従ってランク付けを行った。

◎：近赤外線吸収フィルターを動かしながら観察しても塗工不良が見られない

○：近赤外線吸収フィルターを動かしながら観察すると、塗工不良が若干分かる

△：近赤外線吸収フィルターを動かしながら観察すると、塗工不良が分かる

×：近赤外線吸収フィルターを静止した状態でも、塗工不良が分かる

〔巻き特性〕

反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを、巻き張力：200N/m、速度：20m/分の条件で6インチ紙管に巻きつけた後の巻きズレの程度を、以下の判断基準によってランク付けした。

◎：巻きズレが1mm未満

○：巻きズレが1mm以上2mm未満

△：巻きズレが2mm以上4mm未満

×：巻きズレが4mm以上、または、巻取り不能

〔耐光性〕

上記で得られた近赤外線吸収フィルムについて、耐光性の加速試験を行った。紫外線オートフェードメーター（スガ試験機社製、XL-75）による照射試験を、ブラックパネル温度63℃、湿度50%、照度50W/m²、照射時間24時間の条件下で行い、該試験前後の試料の近赤外線領域の極大吸収波長における透過率を測定した。試験前の透過率をTとし、試験後の透過率をT₁とし、下式（10）から近赤外線吸収能残存率R（%）を求めた。該評価は、粘着層を介して、試験試料を厚さ2mmのSUS板に貼着し、反射防止層側より紫外線を照射する方法で実施した。

$$R(\%) = (T/T_1) \times 100 \quad \cdots (10)$$

〔反射防止層の反射率〕

分光光度計（日立製作所製、U-3500型）を用い、JIS-R3106に準拠して、反射防止層側の5°正反射を測定し、波長380～700nmでの最小の反射率を求めた。なお、反射防止層を積層しないサンプルについては、基材フィルムの表面における前記反射率を測定した。

〔表面硬度〕

反射防止機能を有する反射防止層の表面について、鉛筆引掻き硬度で評価した。サンプルを温度25℃、相対湿度60%の条件下で2時間調湿した後評価した。鉛筆引掻き硬度はJIS-S6006に準拠する試験用鉛筆を用いて、JIS-K5400に準じて実施した。評価結果の鉛筆硬度は、9.8Nの荷重にて傷が全く認められな

い鉛筆の硬度である。反射防止層を積層しないサンプルについては、基材フィルムの表面を測定した。

〔基材フィルムに対する反射防止層および近赤外線吸収層の密着性〕

J I S - K 5 4 0 0 の 8 . 5 . 1 記載に準じた試験方法で密着性を求めた。すなわち、それぞれ、両表面より基材フィルムに達する 1 0 0 個の升目状の切り傷を隙間間隔 2 mm のカッターガイドを用いて付け、セロハン粘着テープ（ニチバン製、4 0 5 番；2 4 mm 幅）を升目状の切り傷面に貼り付け、気泡や密着不良な部分が残らないようにアクリル板（住友化学製、スミペックス）で擦って完全に付着させた後、垂直に引き剥がした時の状況を目視により観察し、下記式（1 1）から密着性（%）を求めた。なお、1 つの升目で部分的に剥がれているものは、剥がれた升目とした。

$$\text{密着性（\%）} = (1 - \text{剥がれた升目の数} / \text{評価した升目の数}) \times 100 \quad \dots (11)$$

実験 1

実験 1 - 1

1. 基材フィルムの製造

固有粘度 0 . 6 2 d l / g のポリエチレンテレフタレート樹脂を 2 軸スクリュウ押出機に投入し、T-ダイスから 2 9 0 ° C で熔融押出しし、冷却回転金属ロール上で静電印加を付与しながら密着固化させ、未延伸シートを得た。

次いで、該未延伸シートをロール延伸機で 9 0 ° C に加熱して、3 . 5 倍で縦延伸を行った後、縦延伸フィルム上に、下記表 1 に示す組成の中間層用塗布液 A を乾燥後の塗布量が 0 . 5 g / m² となる様に両面に塗布し、風速 1 0 m / 秒、1 2 0 ° C の熱風下を 2 0 秒通過させて、中間層を形成させた。さらに、テンターで 1 4 0 ° C に加熱して 3 . 7 倍横延伸したあと、2 3 5 ° C で幅（横）方向に 5 % 緩和させながら熱処理してフィルムを得た。得られた中間層を有する二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムは厚み 1 0 0 μ m、全光線透過率が 9 0 . 2 % で、ヘーズが 0 . 5 % であった。

表 1

	成分	含有量 (質量%)
溶剤	イオン交換水	50.0
	イソプロパノール	28.9
樹脂	アクリル－メラミン樹脂 (日本カーバイド工業製、A－08；固形分濃度： 46質量%)	10.0
	共重合ポリエステル樹脂 (東洋紡績製、MD－1250；固形分濃度：30 質量%)	10.0
粒子	ポリメタクリル酸メチル系架橋物粒子 (日本触媒製、エポスターMA1001)	1.0
界面 活性剤	シリコーン系界面活性剤 (ダウコーニング製、ペインタッド32)	0.1

2. 近赤外線吸収層の積層

下記表 2 に示す近赤外線吸収層形成用の塗布液 N1－1 を、乾燥後の塗布量が 8.5 g/m² になるように直径 60 cm の斜線グラビアを用いてリバース方式で上記の中間層上に塗工し、40℃で 5 m/秒の熱風で 20 秒間、150℃で 20 m/秒の熱風で 20 秒間、さらに、90℃で 20 m/秒の熱風で 10 秒間通過させて乾燥し、近赤外線吸収フィルムを作成した。得られた近赤外線吸収フィルムは、表 4 に示すように、近赤外領域の吸収が強く、可視光領域での透過率が高く、さらに、経時安定性、塗膜外観も良好であった。

(近赤外線吸収層形成用の塗布液 N1－1)

下記表 2 に示す組成で各成分を混合し、加温下 (40℃) で色素および樹脂を溶解し、公称ろ過精度が 1 μm のフィルターで未溶解物を除去して塗布液を作成した。塗布液 N1－1 の固形分濃度は 17 質量%であり、粘度 (上述の測定法により求められる粘度) は 40 cps であった。

表 2

	成分	含有量 (質量部)
有機 溶剤	シクロペンタノン	41.50
	トルエン	41.50
樹脂	フルオレン環を有する共重合ポリエステル系樹脂 (カネボウ製、O-PET OPN-IR)	16.22
近赤外 線吸収 色素	ジインモニウム塩化合物 (日本化薬製、IRG-022)	0.5353
	ニッケル金属錯体 (みどり化学製、MIR101)	0.1178
	シアニン系化合物 (山田化学工業製、IR301)	0.0170
	フタロシアニン系化合物 (日本触媒製、IR-14)	0.0816
界面 活性剤	シリコーン系界面活性剤 (ダウコーニング製、ペインタッド57； HLB=6.7)	0.0324

実験 1-2

近赤外線吸収層形成用の塗布液中の界面活性剤をHLBが11であるシリコーン系界面活性剤（日本ユニカー製、FZ-2105）に変更したこと以外は実験1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムを得た。親水性の高い界面活性剤に変更したため、高温・高湿度下での経時安定性がやや劣った。また、表面に局在化により滑り性を付与するという効果が不足するため、若干巻きズレが発生した。いずれも、実用レベルであった。

実験 1-3

近赤外線吸収層形成用の塗布液中の界面活性剤を、HLBが3であるシリコーン系界面活性剤（日本ユニカー製、FZ-2136）に変更したこと以外は実験1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムを得た。疎水性の高い界面活性剤に変更したため、レベリング性が若干劣り、微小欠点が少量発生した。

実験 1-4

近赤外線吸収層形成用の塗布液中に、界面活性剤を樹脂に対し0.02質量%含有させたこと以外は実験1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムを得た。界面活性

剤の含有量を低減したため、レベリング性がやや劣り、微小欠点が少量発生した。

実験 1-5

近赤外線吸収層形成用の塗布液中に、界面活性剤を樹脂に対し 1.5 質量%含有させたこと以外は実験 1-1 と同様にして、近赤外線吸収フィルムを得た。界面活性剤の含有量を増加したため、経時安定性がやや不良となった。

実験 1-6

近赤外線吸収層形成用の塗布液を塗布した後の乾燥条件を、100℃で 5 m/秒の熱風で 20 秒間、150℃で 20 m/秒の熱風で 20 秒間、さらに、90℃で 20 m/秒の熱風で 10 秒間としたこと以外は実験 1-1 と同様にして、近赤外線吸収フィルムを作成した。初期乾燥条件を厳しくしたため、微小欠点が多少増加した。

実験 1-7

近赤外線吸収層形成用の塗布液を塗布した後の乾燥条件を、40℃で 5 m/秒の熱風で 20 秒間、130℃で 20 m/秒の熱風で 20 秒間、さらに、90℃で 20 m/秒の熱風で 10 秒間としたこと以外は実験 1-1 と同様にして、近赤外線吸収フィルムを作成した。乾燥炉内でのフィルム実温が低下したため、残留溶媒量が増加し、経時安定性が若干不良となった。

実験 1-8

ワイヤーバーで塗工したこと以外は実験 1-1 と同様にして、近赤外線吸収フィルムを作成した。ワイヤーバーによる薄い縦スジが発生した。

実験 1-9

直径 300 mm の斜線グラビアを用いてリバース方式で塗工したこと以外は実験 1-1 と同様にして、近赤外線吸収フィルムを作成した。縦方向にうね状のスジが発生した。

実験 1-10

近赤外線吸収層を下記の方法で設けたこと以外は実験 1-1 と同様にして、近赤外線吸収フィルムを作成した。

(近赤外線吸収層の積層)

下記表 3 に示す近赤外線吸収層形成用の塗布液 N1-2 を上記の中間層上に乾燥後の塗布量が 9.3 g/m^2 になるように直径 60 cm の斜線グラビアを用いてリバース方式で塗工し、40℃で 5 m/秒の熱風で 20 秒間、150℃で 20 m/秒の熱風で 20 秒間、さらに、90℃で 20 m/秒の熱風で 10 秒間通過させて乾燥し、近赤外線吸収フィルムを作成した。

(近赤外線吸収層形成用の塗布液N1-2)

下記表3に示す組成で各成分を混合し、加温下（40℃）で色素および樹脂を溶解し、公称ろ過精度が1μmのフィルターで未溶解物を除去して塗布液を作成した。塗布液N1-2の固形分濃度は21質量%であり、粘度は30cpsであった。

表3

	成分	含有量 (質量部)
有機 溶剤	メチルエチルケトン	39.07
	トルエン	39.07
樹脂	アクリル系樹脂（三菱レイヨン製、BR-80）	6.23
	アクリル系樹脂（三菱レイヨン製、BR-83）	14.54
近赤外 線吸収 色素	ジインモニウム塩化合物 （日本カーリット製、CIR-1085）	0.6588
	フタロシアニン系化合物 （日本触媒製、IR-10A）	0.3668
界面 活性剤	シリコーン系界面活性剤 （日本ユニカー製、FZ-2130； HLB=7.0）	0.0654

実験1-11

近赤外線吸収層形成用の塗布液に界面活性剤を加えないこと以外は実験1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムを得た。界面活性剤を添加していないため、微小欠点が多数発生した。また、滑り不良となりロール状での巻取りが困難であった。

実験1-12

近赤外線吸収層形成用の塗布液中の界面活性剤を、樹脂に対し3質量%としたこと以外は実験1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムを得た。界面活性剤の含有量が多いため、経時安定性が不良となった。

実験1-13

近赤外線吸収層形成用の塗布液中の界面活性剤を、HLBが1のシリコーン系界面活性剤（日本ユニカー製、FZ-2110）に変更したこと以外は実験1-1と同様にして近赤外線吸収フィルムを得た。本発明の構成要件以外の界面活性剤を使用したため、レベリング性が不足し微小欠点が多く発生した。また、表面の滑り性が強すぎるために、巻きズレが発生した。

実験 1-14

近赤外線吸収層形成用の塗布液中の界面活性剤を、HLBが14のシリコーン系界面活性剤（東芝シリコン製、TSF4440）に変更したこと以外は実験1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムを得た。本発明の構成要件以外の界面活性剤を使用したため、レベリング性が不足し微小欠点が発生した。また、表面の滑り性がやや不足し、巻きずれが発生した。

表 4

実験	界面活性剤		透過率(%)		色調		経時安定性		塗膜外観		巻きずれ
	HLB	含有量(wt%)	近赤外線領域	可視光領域	A	b	透過率	色調	微小欠点	塗工ムラ	
1-1	6.7	0.2	4.5	72.6	-1.2	5.8	◎	◎	◎	◎	◎
1-2	11	0.2	4.6	71.6	-1.3	6.1	○	○	◎	◎	○
1-3	3	0.2	4.4	72.9	-1.3	5.8	◎	◎	○	◎	○
1-4	6.7	0.03	4.3	72.1	-1.5	5.9	◎	◎	○	◎	○
1-5	6.7	1.5	4.9	73.7	-1.0	5.4	○	○	◎	◎	◎
1-6	6.7	0.2	4.5	72.5	-1.2	5.8	◎	◎	○	○	○
1-7	6.7	0.2	4.5	72.6	-0.9	4.9	○	○	◎	◎	◎
1-8	6.7	0.2	4.5	72.9	-1.1	5.7	◎	◎	◎	○	◎
1-9	6.7	0.2	4.6	72.5	-1.2	5.8	◎	◎	◎	○	◎
1-10	7	0.3	4.4	72.5	-1.2	3.6	◎	◎	◎	◎	◎
1-11	—	—	4.4	72.3	-1.4	6.0	◎	◎	×	○	×
1-12	6.7	3	5	74.6	-0.9	5.6	△	×	◎	◎	○
1-13	1	0.2	4.4	72.5	-1.1	5.7	◎	◎	△	○	×
1-14	14	0.2	4.5	72.3	-1.6	6.1	×	×	×	△	△

実験 2

実験 2-1

上記実験1-1と同様の中間層を有する基材を使用し、下記表5に示す組成の近赤外線吸収層用塗布液N2-1を用いたこと以外は上記実験1-1と同様にして、近赤

外線吸収フィルムを作成した。得られた近赤外線吸収フィルムは、表 7 に示すように、近赤外線領域の吸収が強く、可視光領域での透過率が高く、さらに経時安定性、塗膜外観も良好であった。

(近赤外線吸収層形成用の塗布液 N 2 - 1)

下記表 5 に示す組成で各成分を混合し、加温下 (40℃) で色素および樹脂を溶解させ、公称濾過精度が 1 μm のフィルターで未溶解物を除去して塗布液を作成した。塗布液の固形分濃度は 17 質量% であり、粘度 (上述の測定法により求められる粘度) は 40 cps であった。

表 5

	成分	含有量 (質量部)
有機 溶剤	シクロペンタノン	41.50
	トルエン	41.50
樹脂	フルオレン環を有する共重合ポリエステル系樹脂 (カネボウ製、O-PET OPN-IR)	16.15
近赤 外線吸 収 色素	ジインモニウム塩化合物 (日本化薬製、IRG-022)	0.5653
	ニッケル金属錯体 (三井化学製、SIR-128)	0.1547
	シアニン系化合物 (山田化学工業製、IR301)	0.0461
	シアニン系化合物 (日本化薬製、CY-10)	0.00939
	スクアリリウム塩系化合物 (協和発酵工業製、SD184)	0.0471
界面 活性剤	シリコーン系界面活性剤 (ダウコーニング製、ペインタッド 57 ; HLB = 6.7)	0.0340

実験 2 - 2

近赤外線吸収層形成用の塗布液中の界面活性剤を HLB が 11 であるシリコーン系界面活性剤 (日本ユニカー製、FZ-2105) に変更したこと以外は実験 2 - 1 と同様にして、近赤外線吸収フィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 7 に示す。親水性の高い界面活性剤に変更したため、高温・高湿度下での経時

安定性がやや劣った。また、表面に局在化により滑り性を付与するという効果が不足するため、若干巻きズレが発生した。しかしながら、いずれも、実用レベルであった。

実験 2-3

近赤外線吸収層形成用の塗布液中の界面活性剤を、HLBが3であるシリコーン系界面活性剤（日本ユニカー製、FZ-2136）に変更したこと以外は実験 2-1 と同様に、近赤外線吸収フィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 7 に示す。疎水性の高い界面活性剤に変更したため、レベリング性が若干劣り、微小欠点が発生した。

実験 2-4

近赤外線吸収層形成用の塗布液中に、界面活性剤を樹脂に対し 0.02 質量%含有させたこと以外は実験 2-1 と同様に、近赤外線吸収フィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 7 に示す。界面活性剤の含有量を低減したため、レベリング性がやや劣り、微小欠点が発生した。

実験 2-5

近赤外線吸収層形成用の塗布液中に、界面活性剤を樹脂に対し 1.5 質量%含有させたこと以外は実験 2-1 と同様に、近赤外線吸収フィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 7 に示す。界面活性剤の含有量を増加したため、経時安定性がやや不良となった。

実験 2-6

近赤外線吸収層用の塗付液中の界面活性剤を、固形分に対して 2.5 質量%としたこと以外は実験 2-1 と同様に、近赤外線吸収フィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 7 に示す。近赤外線吸収層中の界面活性剤の含有量が多いため、経時安定性が不良であった。

実験 2-7

近赤外線吸収層を下記の方法で設けたこと以外は実験 2-1 と同様に近赤外線吸収フィルムを作成した。

（近赤外線吸収層の積層）

下記の塗布液 N 2-2 を上記の中間層上に乾燥後の塗布量が 9.3 g/m^2 になるように直径 60 cm の斜線グラビアを用いてリバース方式で塗工し、 40°C で 5 m/sec の熱風で 20 秒間、 150°C で 20 m/sec の熱風で 20 秒間、さらに、 90°C で 20 m/sec の熱風で 10 秒間通過させて乾燥し、近赤外線吸収フィルムを作成した。得られた近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 7 に示す。

(近赤外線吸収層形成用の塗布液N2-2)

下記表6に示す組成で各成分を混合し、加温下(40℃)で色素および樹脂を溶解させ、公称濾過精度が1μmのフィルターで未溶解物を除去して塗布液を作成した。塗布液の固形分濃度は21質量%であり、粘度は30cpsであった。

表6

	成分	含有量 (質量部)
有機 溶剤	メチルエチルケトン	39.07
	トルエン	39.07
樹脂	アクリル系樹脂(三菱レイヨン製、BR-80)	6.23
	アクリル系樹脂(三菱レイヨン製、BR-83)	14.54
近赤外 線吸収 色素	ジインモニウム塩化合物 (日本化薬製、IRG-022)	0.6588
	フタロシアニン系化合物 (日本触媒製、IR-10A)	0.3668
色補正 色素	アザポルフィリン系化合物 (山田化学製、TAP-2)	0.1137
界面 活性剤	シリコーン系界面活性剤 (日本ユニカー製、FZ-2130; HLB=7.0)	0.0654

表 7

実験	界面活性剤		透過率(%)			色調		経時安定性		塗膜外観		巻きズレ
	HLB	含有量 (wt%)	近赤 外線 領域	紫外光 領域	可視 光 領域	a	b	透 過 率	色 調	微 小 欠 点	塗 工 ム ラ	
2-1	6.7	0.2	5.0	34.2	62.5	-4.2	-7.3	◎	◎	◎	◎	◎
2-2	11	0.2	4.9	34.0	61.4	-4.2	-6.9	○	○	◎	◎	○
2-3	3	0.2	4.9	34.5	62.9	-4.1	-7.5	◎	◎	○	◎	○
2-4	6.7	0.03	4.8	33.9	61.9	-4.1	-7.7	◎	◎	○	◎	○
2-5	6.7	1.5	5.3	35.1	63.6	-4.4	-6.7	○	○	◎	◎	◎
2-6	6.7	2.5	5.5	34.8	63.2	-4.7	-6.1	△	△	◎	◎	○
2-7	7	0.3	4.4	32.1	63.5	-2.6	-7.2	◎	◎	◎	◎	◎

実験 3

実験 3-1

実験 3-1-1

1. 基材フィルムの作製

(1) 紫外線吸収剤含有マスターバッチペレットの調製

乾燥させた、環状イミノエステル系紫外線吸収剤（サイテック製、CYASORB UV3638；2，2' - (1，4-フェニレン) ビス（4H-3，1-ベンズオキサジン-4-オン））10質量部と、粒子を含有しないポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂（東洋紡績製、ME553）90質量部を混合し、混練押出機を用い、マスターバッチペレットを作製した。この時の押出温度は285℃であり、押出時間は7分であった。

(2) 第2の密着性改質層（易接着層）形成用塗布液の調製

ジメチルテレフタレート95質量部、ジメチルイソフタレート95質量部、エチレングリコール35質量部、ネオペンチルグリコール145質量部、酢酸亜鉛0.1質量部および三酸化アンチモン0.1質量部を反応容器に仕込み、180℃で3時間かけてエステル交換反応を行った。次に、5-ナトリウムスルホイソフタル酸6.0質量部を添加し、240℃で1時間かけてエステル化反応を行った後、重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。

得られたポリエステル樹脂の30質量%水分散液6.7質量部、重亜硫酸ソーダでブロックしたイソシアネート基を含有する自己架橋型ポリウレタン樹脂の20質量%水溶液（第一工業製薬製、エラストロンH-3）40質量部、エラストロン用触媒（Cat 64）0.5質量部、水47.8質量部およびイソプロパノール5質量部を混合した。さらに、この塗布液に対し、アニオン性界面活性剤を1質量%、球状コロイダルシリカ粒子（日産化学工業製、スノーテックスOL）を5質量%添加し、塗布液とした。

（3）基材フィルムの製膜

固有粘度が0.62 dl/gで、粒子を含有しないPETペレット（東洋紡績製、ME553）90質量部と、上記（1）で作製したマスターバッチペレット10質量部とを、135℃で6時間減圧乾燥（1 Torr）した後、押出機に供給した。押出機熔融部、混練り部、ポリマー管、ギアポンプ、フィルターまでの樹脂温度は280℃、その後のポリマー管では275℃とし、口金よりシート状にして押出した。なお、これらのPETは、夫々溶融段階でステンレス鋼焼結体の濾材（公称濾過精度：10 μm以上の粒子を95%カット）を用いて濾過した。また、フラットダイは樹脂温度が275℃となるようにした。

シート状に溶融押出しされた樹脂を、表面温度30℃のキャスティングドラム（ロール径：400 mm φ、Ra：0.1 μm以下）に、静電印加キャスト法を用いて密着させながら冷却固化し、未延伸フィルムとした。この時の吐出量は48 kg/hrであり、得られた未延伸フィルムは、幅が300 mm、厚さが1400 μmであった。

次に、上記未延伸フィルムを、加熱したロール群および赤外線ヒーターを用いて100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向（走行方向）に3.5倍延伸して（縦延伸工程）一軸配向フィルムを得た。なお、フィルム製造時に用いる全ロールに関しては、ロールの表面粗度をRaで0.1 μm以下に管理し、延伸工程の予熱入口に位置するロールと冷却ロールにロールクリーナーを設置した。縦延伸工程でのロール径は150 mmであり、サクションロール、静電密着、パートニップの密着装置によりフィルムをロールへ密着させる手法を採用した。

濾過粒子サイズ（初期濾過効率95%）25 μmのフェルト型ポリプロピレン製濾材で精密濾過を行った第2の密着性改質層形成用塗布液を、リバースロール法で上記一軸配向フィルムの両面に塗布した。その後引き続いて、フィルムの端部をクリップで把持して130℃に加熱された熱風ゾーンに導き、乾燥後フィルム幅方向に4.0倍に延伸し、230℃で5秒間熱処理し、この熱処理工程中に幅方向に3%の弛緩処

理し、両面に第2の密着性改質層が積層された基材フィルムを得た。得られた基材フィルムの厚さは $100\mu\text{m}$ であり、第2の密着性改質層は、乾燥後の塗布量で片面当たり $0.01\text{g}/\text{m}^2$ であった。

2. 反射防止層の形成

上記基材フィルムの第2の密着性改質層表面に紫外線硬化型ハードコート塗料（大日精化製、セイカビームEXF-01B）を、リバースコーティング法により、乾燥後の膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように塗布した。次いで、溶剤を乾燥後、高圧水銀灯により $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して塗料中の樹脂を硬化させ、ハードコート層を形成させた。

次に、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物を5質量部、メタノールを30質量部、エタノールを30質量部、イソプロパノールを35質量部からなる塗布液を調製し、これを乾燥後の膜厚が $0.02\mu\text{m}$ になるようにハードコート層表面に塗布し、 140°C で20秒間乾燥させて、高屈折率層を形成させた。

次いで、テトラエトキシシラン24質量部に、エタノール50質量部、水20質量部、塩酸4質量部を加えてテトラエトキシシランを加水分解させて、塗布液を調製した。この塗布液を、乾燥後の膜厚が $0.09\mu\text{m}$ になるように高屈折率層表面に塗布し、 140°C で1分間乾燥させて、低屈折率層を形成させた。

さらに、上記低屈折率層表面に、 $\text{C}_3\text{F}_7-(\text{OC}_3\text{F}_6)_{34}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ からなるパーフルオロポリエーテル基含有シランカップリング剤を、パーフルオロヘキサンで0.5質量%に希釈した塗布液を塗布し、 120°C で1分間乾燥して、膜厚が8nmの防汚層を形成させた。

これにより、基材フィルムの第2の密着性改質層表面に、ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層／防汚層がこの順に積層された反射防止層を形成させた。

3. 近赤外線吸収層の形成

上記実験2-1で使用した近赤外線吸収層形成用の塗布液N2-1（表5）を、反射防止層を形成した基材フィルムの反射防止層とは反対側の第2の密着性改質層表面に、乾燥後の塗布量が $8.5\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布した。塗布は、直径60cmの斜線グラビアロールを、リバース回転させることで行った。その後、 40°C 、5m/秒の風で20秒間（第1乾燥工程）、 150°C 、20m/秒の風で20秒間（第2乾燥工程）、さらに、 90°C 、20m/秒の風で10秒間（冷却工程）通過させて乾燥し、近赤外線吸収フィルターを作製した。

4. 粘着層の形成

上記近赤外線吸収フィルターの近赤外線吸収層の表面に、*n*-ブチルアクリレート（78.4質量%）、2-エチルヘキシルアクリレート（19.6質量%）、およびアクリル酸（2質量%）よりなるアクリル酸エステル共重合体である透明粘着剤を、コンマコーター法により、乾燥後の膜厚で0.025mmとなるように積層した。さらに、その表面にシリコーン処理した厚み：0.038mmのPET製セパレーターフィルムを積層し、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターとセパレーターフィルムとの複合体を得た。

上記近赤外線吸収フィルターについて、上記の各評価を行った結果を表8に示す。耐光性試験以外の評価は、粘着層を設けていない近赤外線吸収フィルターについて行い、耐光性試験は、粘着層を設けた近赤外線吸収フィルターについて行った。

表8から分かるように、得られた近赤外線吸収フィルターは、近赤外領域およびネオン光領域の吸収が大きく、可視光領域の透過性も大きい。また、近赤外線吸収層の塗膜外観や、フィルターの巻き特性も良好であった。さらに、紫外線吸収剤の使用により、紫外線領域の吸収が極めて大きく、経時安定性（透過率特性、色調）および耐光性に優れている。

なお、表8の密着性の評価の欄で、（A）層は反射防止層、（B）層は基材フィルム、（C）層は近赤外線吸収層を意味するものである。

さらに、近赤外線吸収フィルターの反射防止層について、防汚性評価も行った。防汚性は、油性ペンの拭き取り性と指紋の拭き取り性で評価した。油性ペンの拭き取り性は、反射防止層表面に油性ペンで線を引きその線を、また、指紋の拭き取り性は、反射防止層表面に付着させた指紋をセルロース製の不織布（旭化成製、ベンコットンM-3）で拭き取り、その取れ易さを目視判定した。どちらも完全に拭き取ることができた。

また、本実験3-1-1で得られた近赤外線吸収フィルター（反射防止層／基材フィルム／近赤外線吸収層／粘着層）の合計厚みは0.14mmであり、非常に薄い上に、前記のような優れた特性を合わせて保有しているため、上記複合体のセパレーターフィルムを剥離後、粘着層の粘着性を利用して、例えば、プラズマディスプレイ等の被貼着体に容易に貼着することができる。上記のごとく該近赤外線吸収フィルターはその厚みが従来公知のものより薄いので、その貼着の作業性に優れていた。

実験3-1-2

紫外線吸収剤を、高分子系紫外線吸収剤（三菱化学製、Novapex U-110）に変更し、その配合量を20質量部となるようにした以外は、実験3-1-1と

同様にして反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験３－１－１と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表８に示す。表８に示すように、実験３－１－１で得られた近赤外線吸収フィルターと同等の特性を有している。また、実験３－１－１と同じ防汚性評価も行ったが、油性ペンの拭き取り性、指紋の拭き取り性のいずれも良好であった。

実験３－１－３

近赤外線吸収層形成用塗布液に用いる界面活性剤を、HLBが１１のシリコーン系界面活性剤（日本ユニカー製、FZ－２１０５）に変更した以外は、実験３－１－１と同様にして反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験３－１－１と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表８に示す。実験３－１－１で得られた近赤外線吸収フィルターよりもHLBの大きな（親水性の高い）界面活性剤を使用したために、高温・高湿下での経時安定性がやや劣っており、近赤外線吸収層表面の滑り性も若干劣っていることにより、若干の巻きズレが生じた。また、実験３－１－１と同じ防汚性評価も行ったが、油性ペンの拭き取り性、指紋の拭き取り性のいずれも良好であった。

実験３－１－４

近赤外線吸収層形成用塗布液に用いる界面活性剤を、HLBが３のシリコーン系界面活性剤（日本ユニカー製、FZ－２１３６）に変更した以外は、実験３－１－１と同様にして反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験３－１－１と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表８に示す。実験３－１－１で得られた近赤外線吸収フィルターよりもHLBの小さな（疎水性の高い）界面活性剤を使用したために、近赤外線吸収層形成時のレベリング性が若干劣り、微小欠点がやや増大した。また、実験３－１－１と同じ防汚性評価も行ったが、油性ペンの拭き取り性、指紋の拭き取り性のいずれも良好であった。

実験３－１－５

実験３－１－１において、下記（１）～（３）のように変更すること以外は実験３

－１－１と同様にして、本実験３－１－５の近赤外線吸収フィルターを得た。本実験３－１－５で得られた近赤外線吸収フィルターの特性を表８に示す。

- (１) 基材フィルムへの紫外線吸収剤の配合を取り止める。
- (２) 基材フィルムへの第２の密着性改質層の積層を両面とも取り止める。
- (３) 近赤外線吸収層形成用塗布液への界面活性剤の配合を取り止める。

本実験３－１－５で得られた近赤外線吸収フィルターは紫外線透過度が高いため、近赤外線吸収色素の光による劣化が大きく耐光性が劣る。また、第２の密着性改質層が形成されないため、反射防止層や近赤外線吸収層の基材フィルムに対する密着性が劣る。さらに、近赤外線吸収層形成用塗布液への界面活性剤の配合を取り止めたため、近赤外線吸収色素やネオン光カット用の色調調整用色素の樹脂への分散性が劣るために、近赤外線吸収層の塗膜外観に劣っていた。

実験３－１－６

実験３－１－１の方法において、下記(４)～(６)のように変更すること以外は、実験３－１－１と同様にして、本実験３－１－６の近赤外線吸収フィルターを得た。

- (４) 基材フィルムへの反射防止層の積層を取り止める。
- (５) 基材フィルムへの第２の密着性改質層の積層を両面とも取り止める。
- (６) 近赤外線吸収層形成用塗布液への界面活性剤の配合を取り止める。

本実験３－１－６で得られた近赤外線吸収フィルターの特性を表８に示す。なお、本実験３－１－６で得られた近赤外線吸収フィルターは、反射防止層が複合されていないので、表面反射率と表面硬度は基材フィルムの表面の特性を評価した。

本実験３－１－６で得られた近赤外線吸収フィルターは、反射防止層が複合されていないので、表面反射率と表面硬度が劣る。また、表面の防汚性も劣り、前記の評価では、油性ペンで描いた線や指紋の拭き取り後が残った。また、第２の密着性改質層が形成されないため、近赤外線吸収層の基材フィルムに対する密着性が劣る。さらに、近赤外線吸収層形成用塗布液への界面活性剤の配合を取り止めたため、近赤外線吸収色素やネオン光カット用の色調調整用色素の樹脂への分散性が劣るために、近赤外線吸収層の塗膜外観に劣っていた。

実験３－１－７

実験３－１－１の方法において、近赤外線吸収層の積層を取り止めること以外は、実験３－１－１と同様の方法で、本実験３－１－７のフィルターを得た。なお、本実験３－１－７では、近赤外線吸収層の積層を取り止めたので、粘着層は基材フィルム表面に形成した。本実験３－１－７で得られたフィルターの特性を表８に示す。本実

験 3-1-7 で得られたフィルターは、近赤外線吸収層が積層されていないので、近赤外線領域の透過率が高く近赤外線吸収フィルターとしての基本機能を有していない。また、色調補正機能が付与されていない。

実験 3-1-8

実験 3-1-1 の方法において、下記 (7) ~ (10) のように変更すること以外は、実験 3-1-1 と同様の方法で、近赤外線吸収フィルターを得た。

(7) 基材フィルムへの紫外線吸収剤の配合を取り止める。

(8) 基材フィルムへの第 2 の密着性改質層の積層を両面とも取り止める。

(9) 近赤外線吸収層形成用塗布液への界面活性剤の配合を取り止める。

(10) 粘着層にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、TINUVIN 386) 3 質量%と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、IRGANOX 1010) 1 質量%を配合する。

本実験 3-1-8 で得られた近赤外線吸収フィルターの特性を表 8 に示す。本実験 3-1-8 で得られた近赤外線吸収フィルターは、紫外線吸収剤が近赤外線吸収色素の配合された近赤外線吸収層より被貼着体側に複合されているため、耐光性向上効果が発現されず低レベルである。また、第 2 の密着性改質層が形成されないため、近赤外線吸収層の基材フィルムに対する密着性が劣る。さらに、近赤外線吸収層形成用塗布液への界面活性剤の配合を取り止めたため、近赤外線吸収色素やネオン光カット用の色調調整用色素の樹脂への分散性が劣るために、近赤外線吸収層の塗膜外観に劣っていた。

表 8

		実験 3-1							
		1	2	3	4	5	6	7	8
光線透過率 (%)	紫外線領域	0	0	0	0	95	0	0	95*
	可視光領域	61.5	61.0	61.4	62.9	62.5	62.5	88.5	62.5
	ネオン光領域	34.0	35.0	34.0	34.6	34.2	34.2	88.7	34.2
	近赤外線領域	5.0	5.2	4.9	4.9	5.0	5.0	88.9	5.0
色調	a 値	-4.0	-4.0	-4.2	-4.1	-4.2	-4.2	-0.1	-4.2
	b 値	-6.9	-7.3	-6.9	-7.5	-7.3	-7.3	0.6	-7.3
経時安定性	透過率	◎	◎	○	◎	◎	◎	—	◎
	色調	◎	◎	○	◎	◎	◎	—	◎
耐光性	R (%)	95	90	93	92	71	71	—	71
表面反射率	(%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	3.0	0.7	0.7
表面硬度 (鉛筆硬度)		3H	3H	3H	3H	3H	F	3H	3H
近赤外線吸収層の外観	微小欠点	◎	◎	◎	○	×	×	—	×
	塗工不良	◎	◎	◎	◎	△	△	—	△
密着性	(A)層／(B)層	100	100	100	100	90	—	100	90
	(B)層／(C)層	92	92	92	92	80	80	—	80
巻き特性		◎	◎	○	○	—	—	—	—

* 実験 3-1-5 の紫外線領域における基材フィルム及び積層体の透過率は 0 %

実験 3-2 (プラズマディスプレイパネルの作製)

プラズマディスプレイパネル (富士通社製、PDS4211J-H) の前面パネルを外し、実験 3-1-1 から実験 3-1-8 で作製した近赤外線吸収フィルター [粘着層を設けたもの] を粘着層を介して貼着し、各種機能評価を行った。実験 3-1-1、実験 3-1-2、実験 3-1-3、及び実験 3-1-4 で得られた近赤外線吸収

フィルターを用いたプラズマディスプレイパネルでは、以下の効果が確認できた。

(1) 表面に反射防止性が付与されているので、外光反射が抑えられ、室内照明に用いた蛍光灯の写り込みが減少した。

(2) 表面硬度が高いのでキズが付き難い。

(3) 防汚性が付与されているので、手で触れて指紋がついても拭き取りで簡単に消すことができた。

(4) ネオンカット性能を有しており、色調改善がされているので色再現性が向上した。具体的には、オレンジ色の入った赤が純赤に、緑がかった青が鮮かな青に、黄ばんだ感じの白が純白になった。

(5) 近赤外線吸収効果が付与されているので、周辺に設置される赤外線リモートコントロール装置の誤作動が防止できた。

(6) 耐光性や経時安定性が優れているので、長期使用をしても上記(5)の機能が安定していた。

一方、実験3-1-5で得られた近赤外線吸収フィルターは、近赤外線吸収層の塗膜外観が劣るため、該欠点により画像の質が低下した。また、耐光性が劣るので長期使用により、周辺に設置される赤外線リモートコントロール装置に対する妨害が増加した。

実験3-1-6で得られた近赤外線吸収フィルターは、表面反射率が高いので、外光反射が高く室内照明に用いた蛍光灯の写り込みがあり画面の視認性が低かった。また、表面硬度が低く、防汚性が付与されていないので、傷が付き易く、かつ手で触れた時に付着した指紋の拭き取り性が劣っていた。さらに、近赤外線吸収層の塗膜外観が劣るため、該欠点により画像の質が低下した。

実験3-1-7で得られた近赤外線吸収フィルターは、近赤外線吸収能がないので、周辺に設置される赤外線リモートコントロール装置に対する妨害が発生した。また、ネオンカット性が付与されていないので画像の色再現性が劣っていた。

実験3-1-8で得られた近赤外線吸収フィルターは、紫外線吸収剤が近赤外線吸収色素の配合された近赤外線吸収層よりプラズマディスプレイパネル側に複合されている。そのため、外光に対する耐光性向上効果が発現されないので、実験3-1-5で得られた近赤外線吸収フィルターと同様に、長期使用により周辺に設置される赤外線リモートコントロール装置に対する妨害が増加した。また、近赤外線吸収層の塗膜外観が劣るため、該欠点により画像の質が低下した。

また、実験3-1-5、3-1-6および3-1-8で得られた近赤外線吸収フィ

ルターは、基材フィルムと機能性発現層との界面の密着性に劣っていた。そのため、長期使用により界面の部分剥離が発生し、画像の質が低下した。

実験 3-1-1、実験 3-1-2、実験 3-1-3、及び実験 3-1-4 で得られた近赤外線吸収フィルターは、厚みが薄く且つ粘着層が複合されている。そのため、プラズマディスプレイパネル表面をイソプロパノールで湿らせた状態で、該フィルターの貼着を行うと気泡の混入を抑えて綺麗に貼着することができ、極めて良好な作業性を有していた。

実験 3-3

実験 3-1-1 から実験 3-1-8 で得られた近赤外線吸収フィルター〔粘着層を設けていないもの〕に、近赤外線吸収層表面をプラズマディスプレイパネル側として、プラズマディスプレイパネル（富士通製、PDS 4 2 1 1 J-H）の前面パネルに、光学用の接着剤を用いて貼着し、各種機能評価を行った。実験 3-2 と同様の結果が得られた。

実験 3-4（電磁波遮断機能を有する近赤外線吸収フィルターの作製）

実験 3-1-1 から実験 3-1-8 で得られた近赤外線吸収フィルター〔粘着層を設けたもの〕に、粘着層を介して導電メッシュ〔電磁波遮断層〕を貼着した。上記導電メッシュは、線径：0.03mm の繊維を 2.54cm 当たり 135 本の密度で縦横に編んだメッシュに、無電解メッキ法でニッケルおよび銅をメッキしたものである。

プラズマディスプレイパネル（富士通製、PDS 4 2 1 1 J-H）の前面パネルを外し、導電メッシュを有する各近赤外線吸収フィルターを、接着剤を用いて貼着し、各種機能評価を行った。上記実験 3-2 で確認した効果に加えて、電磁波遮断効果も発揮できることが確認できた。

実験 4

尚、本実験例では、上述の測定・評価方法に加えて下記測定・評価方法も採用した。
〔基材フィルムの表面キズ評価〕

250mm×250mm のフィルム片 16 枚について評価した。この評価は製膜開始から 24 時間後のものについて評価した。投光器として 20W×2 灯の蛍光灯を XY テーブル下方 400mm に配置し、XY テーブル上に設けたスリット幅：10mm のマスク上に測定対象の試験片を載置する。投光器と受光器を結ぶ線と、試験片表面の鉛直方向とのなす角度を 12° となるように光を入射すると、入射位置の試験片にキズが存在する場合に、その部分が光り輝く。その部分の光量を XY テーブル上方 500mm に配置した CCD イメージセンサカメラで電気信号に変換し、その電

気信号を増幅し、微分してスレッショールド（しきい値）レベルとコンパレータで比較して、光学欠点の検出信号を出力した。また、CCDイメージセンサカメラを用いて、キズの画像を入力し、入力された画像のビデオ信号を所定の手順により解析して、光学欠点の大きさを計測し、 $50\mu\text{m}$ 以上の欠点の位置を表示する。この方法による光学欠点の検出は、試験片の両面について行った。

上記方法において検出される光学欠点部分から、キズによる欠点を選出する。上記方法でキズと判定された部分を適当な大きさに裁断し形状観察用試験片を採取した。この試験片について、3次元形状測定装置（マイクロマップ製、TYPE 550）を用いて、試験片の欠点を検出した表面に対して垂直方向から観察し、キズの大きさを測定した。なお、試験片、すなわちフィルムの表面に対して垂直方向から観察した時に、 $50\mu\text{m}$ 以内に近接するキズの凹凸は同一のキズとした。これらのキズの最外部を覆う最小面積の長方形の長さおよび幅を、キズの長さおよび幅とした。これらのキズの深さ（キズの最も高いところと最も低いところの高さの差）および長さを計測した。この結果より、深さ： $1\mu\text{m}$ 以上で且つ長さ： 3mm 以上のキズの個数（個/ m^2 ）を求め、以下の基準により判定した。

◎： 30 個/ m^2 以下；

○： $31\sim 50$ 個/ m^2 ；

△： $51\sim 100$ 個/ m^2 ；

×： 100 個/ m^2 以上

〔基材フィルム表面の異物評価〕

上記キズ評価において記載した方法で検出した光学欠点の中から、異物起因の欠点を選別し、該部分の試験片をサンプリングした。該試験片の欠点が検出された面にA1蒸着を行い、非接触式三次元粗さ計（マイクロマップ製、TYPE 550）でフィルム面に対して垂直方向から観察する。最大径が $20\mu\text{m}$ 以上の異物の個数（個/ m^2 ）を求め、以下の基準により判定した。

◎： 2 個/ m^2 以下；

○： $3\sim 5$ 個/ m^2 ；

△： $6\sim 10$ 個/ m^2 ；

×： 11 個/ m^2 以上

〔基材フィルムの厚み方向における紫外線吸収剤の偏在性評価〕

FT-IRにより基材フィルムの表層におけるポリエステルの特性吸収に対する紫外線吸収剤の特性吸収の吸光度比Xと、基材フィルムの厚み方向での中央部における

ポリエステルの特性吸収に対する紫外線吸収剤の特性吸収の吸光度比 Y を、下記方法で測定し、 X/Y で表示した。値が小さいほど紫外線吸収剤の偏在度が高いことを意味する。

上記 X は、下記の方法で求める。まず、ブランク試料（紫外線吸収剤を含有しないポリエチレンテレフタレートフィルム）の表層のIRスペクトル（ I ）と、基材フィルムの表層IRスペクトル（ II ）を測定した。次いで、（ I ）と（ II ）の差スペクトルをとり、 $1700 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ での吸光度（紫外線吸収剤の特徴的な吸収）と、（ II ）のIRスペクトルから得られる 1505 cm^{-1} での吸収（ポリエチレンテレフタレートの吸収）との吸光度比（ $1700 \sim 1800 \text{ cm}^{-1} / 1505 \text{ cm}^{-1}$ ）を求め、 X とした。

また、基材フィルムを厚み方向について、全厚みの50%を削り取り、剥き出しになった面（フィルム厚み方向での中央部）について、上記 X と同様の測定を行って吸光度比を求め、 Y とした。

なお、IRスペクトルは下記方法で測定した。

FT-IR装置	: Digilab 製、FTS-7000e
1回反射ATR装置	: Thermo Spectra-Tech 製 「Thunderdome」
IRE	: Ge
入射角	: 45°
分解能	: 8 cm^{-1}
積算回数	: 128 回

実験4-1 （近赤外線吸収フィルターの作製）

実験4-1-1

1. 基材フィルムの作製

上記実験3-1で調整した紫外線吸収剤含有マスターバッチペレットおよび第2の密着性改質層（易接着層）形成用塗布液を使用し、下記手順に従って、基材フィルムを製膜した。

（1）基材フィルムの製膜

基材フィルムの二軸配向積層ポリエステルフィルムは3層構造とした。基材中間層形成用には、粒子を含有しない固有粘度が 0.62 dl/g のPETのペレット（東洋紡績製、ME553）90質量部と、上記（1）で作製したマスターバッチペレット10質量部とを、 135°C で6時間減圧乾燥（ $1 \text{ Torr} : 1.33 \times 10^2 \text{ P}$

a) した後、第2の押出機に供給した。両表層形成用には粒子を含有しないPETのペレット（東洋紡績製、ME553）を、135℃で6時間減圧乾燥（1 Torr： 1.33×10^2 Pa）した後、第1の押出機に供給した。第1の押出機および第2の押出機について、押出機熔融部、混練り部、ポリマー管、ギアポンプ、フィルターまでの樹脂温度は28.0℃、その後のポリマー管では27.5℃とし、3層合流ブロックにて、両表層と基材中間層を積層し、口金よりシート状にして押出した。なお、これらのPETは、夫々熔融段階でステンレス鋼焼結体の濾材（公称濾過精度：10 μm以上の粒子を95%カット）を用いて濾過した。また、フラットダイは樹脂温度が27.5℃となるようにした。

シート状に熔融押出しされた樹脂を、表面温度30℃のキャスティングドラム（ロール径：400 mmφ、Ra：0.1 μm以下）に、静電印加キャスト法を用いて密着させながら巻き付けて冷却固化し、未延伸フィルムとした。この時の吐出量は48 kg/hrであり、得られた未延伸フィルムは幅：300 mm、厚さ：1400 μmであった。また、両表層の厚さの比率が全厚みに対して夫々10%となるように、各押出機の吐出量を調整した。

次に、上記未延伸フィルムを、加熱したロール群および赤外線ヒーターを用いて100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向（走行方向）に3.5倍延伸して（縦延伸工程）一軸配向フィルムを得た。なお、フィルム製造時に用いる全ロールに関しては、ロールの表面粗度をRaで0.1 μm以下に管理し、延伸工程の予熱入口に位置するロールと冷却ロールにロールクリーナーを設置した。縦延伸工程でのロール径は150 mmであり、サクシヨンロール、静電密着、パートニップの密着装置によりフィルムをロールへ密着させる手法を採用した。

濾過粒子サイズ（初期濾過効率95%）25 μmのフェルト型ポリプロピレン製濾材で精密濾過を行った第2の密着性改質層形成用塗布液を、リバースロール法で上記一軸配向フィルムの両面に塗布した。その後引き続いて、フィルムの端部をクリップで把持して130℃に加熱された熱風ゾーンに導き、乾燥後フィルム幅方向に4.0倍に延伸し、230℃で5秒間熱処理し、この熱処理工程中に幅方向に3%の弛緩処理し、両面に第2の密着性改質層が積層された基材フィルムを得た。

得られた基材フィルムの厚さは100 μmであり、第2の密着性改質層は、乾燥後の塗布量で片面当たり0.01 g/m²であった。表面状況の評価結果を表9に示したが、長時間生産しても表面キズや表面異物などの表面欠点の発生が抑制されており、高品質な積層フィルムを、安定して生産することができた。

2. 反射防止層の形成

上記基材フィルムの第2の密着性改質層表面に紫外線硬化型ハードコート塗料（大日精化製、セイカビームEXF-01B）を、リバースコーティング法により、乾燥後の膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように塗布した。次いで、溶剤を乾燥後、高圧水銀灯により $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して塗料中の樹脂を硬化させ、ハードコート層を形成させた。

次に、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物：5質量部、メタノール：30質量部、エタノール：30質量部、イソプロパノール：35質量部からなる塗布液を調製し、これを乾燥後の膜厚が $0.02\mu\text{m}$ になるようにハードコート層表面に塗布し、 140°C で20秒間乾燥させて、高屈折率層を形成させた。

次いで、テトラエトキシシラン：24質量部に、エタノール：50質量部、水：20質量部、塩酸：4質量部を加えてテトラエトキシシランを加水分解させて、塗布液を調製した。この塗布液を、乾燥後の膜厚が $0.09\mu\text{m}$ になるように高屈折率層表面に塗布し、 140°C で1分間乾燥させて、低屈折率層を形成させた。

さらに、上記低屈折率層表面に、 $\text{C}_3\text{F}_7-(\text{OC}_3\text{F}_6)_{34}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ からなるパーフルオロポリエーテル基含有シランカップリング剤を、パーフルオロヘキサンで0.5質量%に希釈した塗布液を塗布し、 120°C で1分間乾燥して、膜厚が 8nm の防汚層を形成させた。

これにより、基材フィルムの第2の密着性改質層表面に、ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層／防汚層がこの順に積層された反射防止層を形成させた。

3. 近赤外線吸収層の形成

上記実験2-1と同じ配合組成の近赤外線吸収層用塗布液N2-1（表5、固形分濃度：17質量%、粘度： 40cps ）を、反射防止層を形成した基材フィルムの反射防止層とは反対側の第2の密着性改質層表面に、乾燥後の塗布量が $8.5\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布した。塗布は、直径 60cm の斜線グラビアロールを、リバース回転させることで行った。その後、 40°C 、 $5\text{m}/\text{秒}$ の風で20秒間（第1乾燥工程）、 150°C 、 $20\text{m}/\text{秒}$ の風で20秒間（第2乾燥工程）、さらに、 90°C 、 $20\text{m}/\text{秒}$ の風で10秒間（冷却工程）通過させて乾燥し、近赤外線吸収フィルターを作製した。

4. 粘着層の形成

上記近赤外線吸収フィルターの近赤外線吸収層の表面に、 n -ブチルアクリレート（78.4質量%）、2-エチルヘキシルアクリレート（19.6質量%）、および

アクリル酸（2質量%）よりなるアクリル酸エステル共重合体である透明粘着剤を、コンマコーター法により、乾燥後の膜厚で0.025mmとなるように積層した。さらに、その表面にシリコーン処理した厚み：0.038mmのPET製セパレーターフィルムを積層し、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターとセパレーターフィルムとの複合体を得た。

上記近赤外線吸収フィルターについて、上記の各評価を行った結果を表7に示す。耐光性試験以外の評価は、粘着層を設けていない近赤外線吸収フィルターについて行い、耐光性試験は、粘着層を設けた近赤外線吸収フィルターについて行った。表9から分かるように、得られた近赤外線吸収フィルターは、近赤外領域およびネオン光領域の吸収が大きく、可視光領域の透過性も大きい。また、紫外線領域の吸収が極めて大きく、経時安定性（透過率特性、色調）および耐光性に優れている。さらに、近赤外線吸収層の外観や、フィルターの巻き特性も良好であった。

さらに、近赤外線吸収フィルターの反射防止層について、防汚性評価も行った。防汚性は、油性ペンの拭き取り性と指紋の拭き取り性で評価した。油性ペンの拭き取り性は、反射防止層表面に油性ペンで線を引きその線を、また、指紋の拭き取り性は、反射防止層表面に付着させた指紋をセルロース製の不織布（旭化成製、ベンコットンM-3）で拭き取り、その取れ易さを目視判定した。どちらも完全に拭き取ることができた。

また、本実施例で得られた近赤外線吸収フィルターの合計厚み（最表面の反射防止層からディスプレイ側の表面の粘着層まで）0.14mmであり、非常に薄い上に、上記のような優れた特性を保有しており、上記複合体のセパレーターフィルムを剥離すれば、粘着層の粘着性を利用して、プラズマディスプレイなどの被貼着体に容易に貼着することができる。この近赤外線吸収フィルターは、上記の通り、その厚みが従来公知のものより薄いので、その貼着の作業性に優れている。

実験4-1-2

基材フィルムを構成する二軸配向積層ポリエステルフィルムにおいて、両表層の厚みを、全厚みに対し夫々5%となるようにしたこと以外は、実験4-1-1と同様にして反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験4-1-1と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表9に示す。表9に示すように、実験4-1-1で得られた近赤外線吸収フィルターと同等の特性を有している。また、実験4-1-1と同じ防

汚性評価も行ったが、油性ペンの拭き取り性、指紋の拭き取り性のいずれも良好であった。

実験 4-1-3

基材フィルムの製造の際の、未延伸フィルム作製段階での押出機の条件について、フィルター後のポリマー管とフラットダイスの温度を、樹脂温度が 285℃となるように変更した以外は、実験 4-1-1 と同様にして反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験 4-1-1 と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表 9 に示す。

表 9 に示すように、実験 4-1-1 の近赤外線吸収フィルターとほぼ同等の特性を有しているが、基材フィルム中での厚み方向における紫外線吸収剤の偏在度合いがやや劣っており、紫外線吸収剤の昇華抑制やフィルム中でのマイグレーション抑制の効果がやや低下している。また、未延伸フィルム作製段階での押出機の条件を変更したことに伴い、基材フィルムの表面状況がやや悪化している。さらに、実験 4-1-1 と同じ防汚性評価も行ったが、油性ペンの拭き取り性、指紋の拭き取り性のいずれも良好であった。

実験 4-1-4

近赤外線吸収層形成用塗布液に用いる界面活性剤を、HLB が 11 のシリコーン系界面活性剤（日本ユニカー製、FZ-2105）に変更した以外は、実験 4-1-1 と同様にして反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験 4-1-1 と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表 9 に示す。実験 4-1-1 の近赤外線吸収フィルターよりも HLB の大きな（親水性の高い）界面活性剤を使用したために、高温・高湿下での経時安定性がやや劣っており、近赤外線吸収層表面の滑り性も若干劣っていることにより、若干の巻きズレが生じた（評価としては「◎」である）。また、実験 4-1-1 と同じ防汚性評価も行ったが、油性ペンの拭き取り性、指紋の拭き取り性のいずれも良好であった。

実験 4-1-5

近赤外線吸収層形成用塗布液に用いる界面活性剤を、HLB が 3 のシリコーン系界面活性剤（日本ユニカー製、FZ-2136）に変更した以外は、実験 4-1-1 と同様にして反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フ

フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験４－１－１と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表９に示す。実験４－１－１の近赤外線吸収フィルターよりもHLBの小さな（疎水性の高い）界面活性剤を使用したために、近赤外線吸収層形成時のレベリング性が若干劣り、微小欠点がやや増大した。また、実験４－１－１と同じ防汚性評価も行ったが、油性ペンの拭き取り性、指紋の拭き取り性のいずれも良好であった。

実験４－１－６

基材フィルムに紫外線吸収剤を配合せず、また第２の密着性改質層を基材フィルムの両面共に形成せず、さらに近赤外線吸収層形成用塗布液に界面活性剤を添加しない以外は、実験４－１－１と同様にして反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験４－１－１と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表１０に示す。

これらの近赤外線吸収フィルターは、表１０に示すように紫外線透過率が高いため、近赤外線吸収色素の紫外線劣化が大きく、耐光性が劣っている。また、第２の密着性改質層が無いことで、反射防止層と基材フィルムとの間、基材フィルムと近赤外線吸収層との間の密着性が、実験４－１－１の近赤外線吸収フィルターに比べて劣っている。さらに、近赤外線吸収層形成用塗布液に界面活性剤を添加しなかったために、近赤外線吸収色素やネオンカット用の色調調整色素の、樹脂への分散性が劣っており、近赤外線吸収層の外観が、実験４－１－１の近赤外線吸収フィルターに比べて悪化している。また、近赤外線吸収層表面の滑り性も劣っており、ロール状に巻き取ることが困難であった。

実験４－１－７

反射防止層を形成させない以外は、実験４－１－１と同様にして、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験４－１－１と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表１０に示す。これらの近赤外線吸収フィルターは、反射防止層を有しないために、表１０に示すように表面反射率や表面硬度が劣っている。また、実験４－１－１と同じ防汚性評価をしたが、油性ペンで描いた線や指紋が、拭き取り後も残った。

実験４－１－８

近赤外線吸収層を形成させない以外は、実験４－１－１と同様にして、反射防止層および基材フィルムを有するフィルターを作製した。さらに、このフィルターを用い、実験４－１－１と同様にして、粘着層を有するフィルターも作製した。これらのフィルターの評価結果を表１０に示す。これらのフィルターは、近赤外線吸収層を有していないために、表１０に示すように近赤外領域の透過率が高く、近赤外線吸収フィルターとしての基本機能を有していない。また、色調補正機能（ネオン光の吸収能）も有していない。よって、経時安定性試験、耐光性試験、近赤外線吸収層の外観評価、および巻き特性評価は中止した。

実験４－１－９

基材フィルムに紫外線吸収剤を配合せず、第２の密着性改質層を基材フィルムの両面共に形成せず、近赤外線吸収層形成用塗布液への界面活性剤の添加をしない以外は、実験４－１－１と同様にして、反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、粘着層にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、TINUVIN 386）３質量％、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、IRGANOX 1010）１質量％を配合した以外は、実験４－１－１と同様にして粘着層も有する近赤外線吸収フィルターを作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表１０に示す。表１０から分かるように、紫外線吸収剤を有する層〔粘着層〕よりも近赤外線吸収層の方が、光（外部からの光）が入射する側に設けられているため、紫外線吸収剤による近赤外線吸収色素劣化防止効果が発現されておらず、耐光性が低レベルである。また、第２の密着性改質層が無いことで、反射防止層と基材フィルムとの間、基材フィルムと近赤外線吸収層との間の密着性が、実験４－１－１の近赤外線吸収フィルターに比べて劣っている。さらに、近赤外線吸収層形成用塗布液に界面活性剤を添加しなかったために、近赤外線吸収色素やネオンカット用の色調調整色素の、樹脂への分散性が劣っており、近赤外線吸収層の外観が、実験４－１－１の近赤外線吸収フィルターに比べて悪化している。また、近赤外線吸収層表面の滑り性も劣っており、ロール状に巻き取ることが困難であった。なお、表１０に示したように、近赤外線吸収フィルター〔粘着層なし〕の紫外線領域の透過率は９５％であるが、粘着層も有する態様では、紫外線領域の透過率は０％であった。

実験４－１－１０

基材フィルムに単層の二軸配向ポリエステルフィルムを用い、第２の密着性改質層

を基材フィルムの両面共に形成せず、近赤外線吸収層形成用塗布液への界面活性剤の添加をしない以外は、実験４－１－１と同様にして、反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験４－１－１と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表１０に示す。この近赤外線吸収フィルターは、基材フィルムが単層構造であるために、紫外線吸収剤の昇華抑制効果やフィルム内部からのブリード抑制効果に劣り、紫外線吸収剤によるフィルム表面汚染や、製膜工程の装置汚染が生じ、これにより表１０に示すように基材フィルム表面のキズや異物が増大しており、長時間の安定生産性に劣っている。

また、第２の密着性改質層が無いことで、反射防止層と基材フィルムとの間、基材フィルムと近赤外線吸収層との間の密着性が、実験４－１－１の近赤外線吸収フィルターに比べて劣っている。さらに、近赤外線吸収層形成用塗布液に界面活性剤を添加しなかったために、近赤外線吸収色素やネオンカット用の色調調整色素の、樹脂への分散性が劣っており、近赤外線吸収層の外観が、実験４－１－１の近赤外線吸収フィルターに比べて悪化している。また、近赤外線吸収層表面の滑り性も劣っており、ロール状に巻き取ることが困難であった。

実験４－１－１ １

近赤外線吸収層形成用塗布液に用いる界面活性剤を、HLBが１のシリコーン系界面活性剤（日本ユニカー製、FZ-2110）に変更した以外は、実験４－１－１と同様にして反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験４－１－１と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表１０に示す。これらの近赤外線吸収フィルターでは、HLBの非常に小さな（疎水性の高い）界面活性剤を使用したために、近赤外線吸収層形成時のレベリング性が劣り、微小欠点が多く増大するなど、近赤外線吸収層の外観が悪化した。また、近赤外線吸収層表面の滑り性が良すぎるために、ロール状に巻き取った際に巻きズレが発生した。

実験４－１－１ ２

近赤外線吸収層形成用塗布液に用いる界面活性剤を、HLBが１４のシリコーン系界面活性剤（東芝シリコン製、TSF4440）に変更した以外は、実験４－１－１と同様にして反射防止層、基材フィルムおよび近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収

フィルターを作製した。さらに、この近赤外線吸収フィルターを用い、実験４－１－１と同様にして、粘着層を有する近赤外線吸収フィルターも作製した。これらの近赤外線吸収フィルターの評価結果を表１０に示す。これらの近赤外線吸収フィルターでは、H L Bの非常に大きな（親水性の高い）界面活性剤を使用したために、微小欠点が多く増大するなど、近赤外線吸収層の外観が悪化した。また、ロール状に巻き取った際に巻きズレが発生した。

表 9

		実験 4-1				
		1	2	3	4	5
光線透過率 (%)	紫外線領域	0	0	0	0	0
	可視光領域	61.5	61.0	61.5	61.4	62.9
	ネオン光領域	34.0	35.0	34.0	34.0	34.6
	近赤外線領域	5.0	5.2	5.0	4.9	4.9
色調	a 値	-4.0	-4.0	-4.0	-4.2	-4.1
	b 値	-6.9	-7.3	-6.9	-6.9	-7.5
経時安定性	透過率	◎	◎	◎	○	◎
	色調	◎	◎	◎	○	◎
耐光性	R (%)	95	95	95	93	92
表面反射率	(%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
表面硬度		3H	3H	3H	3H	3H
近赤外線吸収層の外観	微小欠点	◎	◎	◎	◎	○
	塗工不良	◎	◎	◎	◎	◎
密着性	(A)層／(B)層※	100	100	100	100	100
	(B)層／(C)層※	92	92	92	92	92
基材フィルム中の紫外線吸収剤の偏在度		0	0.08	0.16	0	0
基材フィルムの表面キズ		◎	◎	○	◎	◎
基材フィルムの表面異物		◎	◎	△	◎	◎
巻き特性		◎	◎	◎	◎	◎

※ (A) 層：反射防止層、(B) 層：基材フィルム、(C) 層：近赤外線吸収層

表 1 0

		実験 4-1						
		6	7	8	9	10	11	12
光線透過率 (%)	紫外線領域	95	0	0	0	95	0	0
	可視光領域	62.5	62.5	88.5	62.5	62.5	62.9	61.2
	ネオン光領域	34.2	34.2	88.7	34.2	34.2	34.9	33.9
	近赤外線領域	5.0	5.0	88.9	5.0	5.0	5.0	5.0
色調	a 値	-4.2	-4.2	-0.1	-4.2	-4.2	-4.2	-4.4
	b 値	-7.3	-7.3	0.6	-7.3	-7.3	-7.6	-5.9
経時安定性	透過率	◎	◎	—	◎	◎	◎	×
	色調	◎	◎	—	◎	◎	◎	×
耐光性	R (%)	71	95	—	71	71	95	95
表面反射率	(%)	0.7	3.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
表面硬度		3H	F	3H	3H	3H	3H	3H
近赤外線吸収層の外観	微小欠点	×	◎	—	×	×	×	×
	塗工不良	△	◎	—	△	△	△	△
密着性	(A)層／(B)層※	90	—	100	90	90	100	100
	(B)層／(C)層※	80	92	—	80	80	92	92
基材フィルム中の紫外線吸収剤の偏在度		0	0	0	0	4	0	0
基材フィルムの表面キズ		◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
基材フィルムの表面異物		◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
巻き特性		×	◎	—	×	×	×	△

※ (A) 層：反射防止層、(B) 層：基材フィルム、(C) 層：近赤外線吸収層

実験 4-2 (プラズマディスプレイパネルの作製)

プラズマディスプレイパネル（富士通製、PDS 4 2 1 1 J-H）の前面パネルを外し、実験 4-1-1 から実験 4-1-12 で作製した近赤外線吸収フィルター〔粘着層を設けたもの〕を粘着層を介して貼着し、各種機能評価を行った。実験 4-1-1 から実験 4-1-5 までの近赤外線吸収フィルターを用いたプラズマディスプレイパネルでは、以下の効果が確認できた。

(1) 表面の反射防止性が付与されているので、外光反射が抑えられ、室内照明に用いた蛍光灯の写り込みが減少した。

(2) 表面硬度が高いのでキズが付き難い。

(3) 防汚性が付与されているので、手で触れて指紋がついても拭き取りで簡単に消すことができた。

(4) ネオンカット性能を有しており、色調改善がされているので色再現性が向上した。具体的には、オレンジ色の入った赤が純赤に、緑がかった青が鮮かな青に、黄ばんだ感じの白が純白になった。

(5) 近赤外線吸収効果が付与されているので、周辺に設置される赤外線リモートコントロール装置の誤作動が防止できた。

(6) 耐光性や経時安定性が優れているので、長期使用をしても上記(5)の機能が安定していた。

これに対し、比較例の各近赤外線吸収フィルターを用いたプラズマディスプレイパネルでは、以下の不具合が見られた。実験4-1-6の近赤外線吸収フィルターを用いたものは、近赤外線吸収層の外観が劣るため、画質が低下した。また耐光性が劣るため、長期間の使用により、周辺に設置される赤外線リモートコントロール装置の誤作動の起こる頻度が増大した。

実験4-1-7の近赤外線吸収フィルターを用いたものは、表面反射率が高いため、外光反射が高く、室内照明に用いた蛍光灯の写り込みがあり画面の視認性が低かった。また、表面硬度が低く、キズが付き易く、さらに防汚性も付与されていないので、手で触れた時に付着した指紋の拭き取り性が劣っていた。

実験4-1-8の近赤外線吸収フィルターを用いたものは、近赤外線吸収能が無いため、周辺に設置される赤外線リモートコントロール装置の誤作動が発生した。また、ネオンカット性が付与されていないので、画像の色再現性が劣っていた。

実験4-1-9の近赤外線吸収フィルターを用いたものは、紫外線吸収剤が、近赤外線吸収層よりプラズマディスプレイパネル側に配置されているため、外光〔反射防止層側からの入射光〕に対する耐光性向上効果が発現されておらず、長期間の使用により、周辺に設置される赤外線リモートコントロール装置の誤作動の起こる頻度が増大した。また、近赤外線吸収層の外観が劣るため、画質が低下した。

実験4-1-10で得られた近赤外線吸収フィルターを用いたものは、特に基材フィルムとして、製膜開始後24時間以上経過後に生産されたものを用いた場合には、該基材フィルムの表面欠点が多いことから、該欠点による画像の画質低下が見られた。

実験4-1-11および実験4-1-12の近赤外線吸収フィルターを用いたものは、近赤外線吸収層の外観が劣るため、プラズマディスプレイの画質が低下した。また、実験4-1-12の近赤外線吸収フィルターでは、耐光性が劣るため、長期間の使用により、さらなる画質の低下が見られた。

また、実験4-1-6、実験4-1-9および実験4-1-10の近赤外線吸収フィルターを用いたものは、基材フィルムと機能性発現層〔反射防止層および近赤外線吸収層〕との界面の密着性に劣るので、長期間の使用により界面の部分剥離が発生し、画質が低下した。

なお、実験4-1-1から実験4-1-5までの近赤外線吸収フィルターは、厚みが薄く且つ粘着層が複合されているので、プラズマディスプレイパネル表面をイソプロパノールで湿らせた状態で、該フィルターの貼着を行うと気泡の混入を抑えて綺麗に貼着することができ、極めて良好な作業性を有していた。

実験4-3

実験4-1-1から実験4-1-5で得られた近赤外線吸収フィルター〔粘着層を設けていないもの〕に、近赤外線吸収層表面をプラズマディスプレイパネル側として、プラズマディスプレイパネル（富士通製、PDS4211J-H）の前面パネルに、光学用の接着剤を用いて貼着し、各種機能評価を行った。実験4-2と同様の結果が得られた。

実験4-4（電磁波遮断機能を有する近赤外線吸収フィルターの作製）

実験4-1-1から実験4-1-5で得られた近赤外線吸収フィルター〔粘着層を設けたもの〕に、粘着層を介して、導電メッシュ〔電磁波遮断層〕を貼着した。上記導電メッシュは、線径：0.03mmの繊維を2.54cm当たり135本の密度で縦横に編んだメッシュに、無電解メッキ法でニッケルおよび銅をメッキしたものである。

プラズマディスプレイパネル（富士通製、PDS4211J-H）の前面パネルを外し、導電メッシュを有する各近赤外線吸収フィルターを、接着剤を用いて貼着し、各種機能評価を行った。上記実験4-2で確認した効果に加えて、電磁波遮断効果も発揮できることが確認できた。

実験5

以下に示す実験例（実験5から実験8まで）では、上述の測定・評価方法に加えて下記測定・評価方法も採用した。

〔色差 ΔE —フィルムの長手方向（MD方向）〕

後述の各実験例で得られた長さ500mのフィルムについて、フィルムの第1端部（フィルム製造初期側の端部）から第2端部（フィルム製造終了側の端部）まで、10m間隔の51箇所について、フィルム幅方向の略中央部で、上記色調測定法に従って測定されるL値、a値、b値から、下記式（12）に定義される色差 ΔE を各測定箇所について算出し、これらの内の最も大きな値を、フィルムの長手方向の色差 ΔE の最大値とした。

なお、後述の各実験例のフィルムでは、いずれも色差 ΔE （MD）が2以下であり、フィルム全長に亘って定常領域に該当することが確認できている。

$$\Delta E \text{ (MD)} = [(L_a - L_m)^2 + (a_a - a_m)^2 + (b_a - b_m)^2]^{1/2} \quad \dots (12)$$

〔色差 ΔE —フィルム幅方向（TD方向）〕

後述の各実験例で得られたフィルムの幅方向（TD方向）について、一方の端部を第1端部、他方の端部を第2端部と決め、該両端部を測定箇所とすると共に、該両端部間において、等間隔に3箇所測定箇所を設け、各測定箇所について上記色調測定法に従って測定されるL値、a値、b値から、下記式（13）に定義される色差 ΔE を各測定箇所について算出し、これらの内の最も大きな値を、フィルム幅方向の色差 ΔE の最大値とした。

$$\Delta E \text{ (TD)} = [(L_a - L_m)^2 + (a_a - a_m)^2 + (b_a - b_m)^2]^{1/2} \quad \dots (13)$$

1. 基材フィルムの作製

固有粘度が0.62dl/gで、粒子を含有させていないポリエチレンテレフタレート樹脂を、二軸スクリュウ押出機に投入し、Tダイから290℃で熔融押出し、冷却回転金属ロール上で静電印加しながら密着固化させ、未延伸フィルムを得た。次いで、この未延伸フィルムを、ロール延伸機で90℃に加熱して3.5倍に縦延伸（長手方向延伸）を行い、その後このフィルムに、上記実験1-1で使用した中間層用塗布液A（表1）を、乾燥後の塗布量が0.5g/m²となるように塗布し、風速10m/秒、温度120℃の熱風中を20秒で通過させて、中間層を形成させた。さらに、テンターで140℃に加熱して、幅方向に3.7倍延伸した後、235℃で幅方向に5%緩和させながら熱処理した。このようにして得られた、中間層を両面に有する、長尺の基材フィルム（二軸延伸PETフィルム）をロール状に巻き取った。得られた基材フィルムは、厚みが100μm、全光線透過率が90.2%、ヘーズが0.5%であった。なお、全光線透過率およびヘーズは、JIS-K7136に準拠して測定

した。

2. 近赤外線吸収層形成用塗布液の作製

上記実験 1-1 で使用した近赤外線吸収層形成用の塗布液 N1-1 (表 2) の各成分を混合し、加温下 (40℃) で色素および樹脂を溶解させ、公称濾過精度が 1 μm のフィルターを用いて未溶解物を除去して、塗布液を得た。塗布液の固形分濃度は 17 質量%であり、粘度 (上述の測定法により求められる粘度) は 40 c p s であった。

実験 5-1

近赤外線吸収層形成用塗布液 N1-1 を、セラミック製ドクターブレードを角度 50 度、接圧 0.3 MPa で接触させた斜線型グラビアロール (直径: 60 cm、線数: 45 線/2.54 cm、深度: 290 μm 、セル容積: 139 cm^3/m^2) をリバース回転させることで、長尺の基材フィルムに連続的に塗布した。その後、乾燥炉に導き、温度 40℃、風速 5 m/秒の乾燥ゾーンを 20 秒で通過させ (第 1 乾燥工程)、続いて、温度 150℃、風速 20 m/秒の乾燥ゾーンを 20 秒で通過させ (第 2 乾燥工程)、さらに温度 90℃、風速 20 m/秒の冷却ゾーンを 10 秒で通過させて (冷却工程)、乾燥させた。

なお、乾燥炉の出口から近赤外線吸収フィルムの巻取りまでの間に、オンラインの色差計 (大塚電子製、MCPD-3000) を設置した。このオンラインの色差計により測定される L 値がほぼ一定となるように、フィルム走行速度 F に対するグラビアロールの回転速度 G の速度比 G/F を 0.90 から 0.94 へと徐々に変化させ、且つ a 値および b 値が一定となるように乾燥温度を 150℃ から 152℃ へと、徐々に変化させていった。このように、フィルムの長手方向の色調を制御しながら、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 11 に示す。

実験 5-2

実験 5-1 において、長尺の近赤外線吸収フィルムの連続製造時における L 値の制御を、ドクタープレートとグラビアロールとの接角 (内角) の調整により行い、該接角を 50 度から 46 度へと徐々に変更させていった。これ以外の条件は実験 5-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 11 に示す。

実験 5-3

実験 5-1 において、長尺の近赤外線吸収フィルムの連続製造時における色調変動を、a 値および b 値で管理し、これらがほぼ一定となるように、乾燥温度を 150℃

に設定した乾燥炉内の風速を20m/秒から23m/秒へと徐々に変化させていった。これらの工程管理方法及び条件以外の条件は実験5-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表11に示す。

実験5-4

実験5-1において、ドクターブレードの材質をスウェーデン鋼に変更し、且つオンラインの色差計でL値を管理しながら、速度比G/Fを0.90から1.2へと徐々に変化させていった。これら以外の条件は実験5-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表11に示す。

実験5-5

実験5-1において、長尺の近赤外線吸収フィルムの連続製造時に、塗工条件および乾燥条件を一切変更しなかった。これ以外は実験5-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表11に示す。

実験5-6

実験5-1において、ドクターブレードの材質をスウェーデン鋼に変更し、且つ長尺の近赤外線吸収フィルムの連続製造時に、塗工条件および乾燥条件を一切変更しなかった。これら以外は実験5-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表11に示す。

表11

	光線透過率 (%)		色調			色差Δ E(MD)の 最大値	近赤外線吸収層 の外観	
	近赤 外域	可視 光域	L 値	a 値	b 値		製造 開始時	製造 終了直前
実験 5-1	4.5	72.6	86.2	-1.2	5.8	0.3	◎	◎
実験 5-2	4.6	71.6	86.2	-1.3	6.0	0.3	◎	◎
実験 5-3	4.4	72.9	86.4	-1.3	5.8	0.4	◎	◎
実験 5-4	4.6	72.8	86.6	-1.2	5.6	1.3	◎	△
実験 5-5	4.8	73.2	86.9	-1.0	5.5	2.1	◎	○
実験 5-6	5.0	74.6	87.1	-0.9	5.3	3.0	◎	△

表 1 1 から分かるように、実験 5-1 から実験 5-4 で得られた近赤外線吸収フィルムは、近赤外域の透過率が低く、可視光域では透過率が高い。さらに、近赤外線吸収フィルムの長手方向での色差 ΔE (MD) の最大値が小さく、フィルムの長手方向での色調の変動が抑制されていた。また、近赤外線吸収層の塗膜外観も非常に良好であった。

なお、実験 5-4 で得られた近赤外線吸収フィルムは、実験 5-1 で得られた近赤外線吸収フィルムに比べて連続製造時の色調変動が大きかった。そのため、速度比 G/F を大きく変更する必要があり、最終的に近赤外線吸収フィルムの色調の変動もやや大きくなった。さらに、最終的な速度比 G/F も大きな値 (1.2) に設定したため、横段などの厚み斑が製造後期ほど大きくなった。

これに対し、実験 5-5 で得られた近赤外線吸収フィルムでは、連続製造時の色調の変動が大きくなったため、近赤外線吸収フィルムの長手方向の色調の変動も大きくなった。また、近赤外線吸収層の塗膜外観も、製造後期ほどスジ状の斑が大きくなった。さらに、実験 5-6 で得られた近赤外線吸収フィルムでは、実験 5-5 で得られた近赤外線吸収フィルムよりも長手方向の色調の変動が大きくなり、近赤外線吸収層の外観も悪化した。これは、ドクターブレードの摩耗により、塗布液の塗布量の変動したためと考えられる。

実験 6

上記実験 5 で作製した長尺の基材フィルムと、上記実験 2-1 で使用した近赤外線吸収層形成用塗布液 N 2-1 (表 5) を使用し、下記の手順に従って、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。

実験 6-1

近赤外線吸収層形成用塗布液 N 2-1 を、セラミック製ドクターブレードを角度 50 度、接圧 0.3 MPa で接触させた斜線型グラビアロール (直径: 60 cm、線数: 45 線/2.54 cm、深度: 290 μ m、セル容積: 139 cm^3/m^2) をリバース回転させることで、長尺の基材フィルムに連続的に塗布した。その後、乾燥炉に導き、温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、風速 5 m/秒の乾燥ゾーンを 20 秒で通過させ (第 1 乾燥工程)、続いて、温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 、風速 20 m/秒の乾燥ゾーンを 20 秒で通過させ (第 2 乾燥工程)、さらに温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 、風速 20 m/秒の冷却ゾーンを 10 秒で通過させて (冷却工程)、乾燥させた。

なお、乾燥炉の出口から近赤外線吸収フィルムの巻取りまでの間に、オンラインの色差計 (大塚電子製、MCPD-3000) を設置した。このオンラインの色差計に

より測定されるL値がほぼ一定となるように、フィルム走行速度Fに対するグラビアロールの回転速度Gの速度比 G/F を0.90から0.94へと徐々に変化させ、且つa値およびb値が一定となるように乾燥温度を150℃から152℃へと、徐々に変化させていった。このように、フィルムの長手方向の色調を制御しながら、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表12に示す。

実験6-2

実験6-1において、長尺の近赤外線吸収フィルムの連続製造時のL値の制御を、ドクタープレートとグラビアロールとの接角（内角）の調整により行い、該接角を50度から46度へと徐々に変更させていった。これ以外の条件は実験6-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表12に示す。

実験6-3

実験6-1において、長尺の近赤外線吸収フィルムの連続製造時の色調変動を、a値およびb値で管理し、これらがほぼ一定となるように、乾燥温度を150℃に設定した乾燥炉内の風速を20m/秒から23m/秒へと徐々に変化させていった。これらの工程管理方法及び条件以外は実験6-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表12に示す。

実験6-4

実験6-1において、長尺の近赤外線吸収フィルムの連続製造時の工程管理を、色調ではなく、オンラインの分光光度計（大塚電子製、MCPD-3000）を用いて、波長585nmの光の透過率で行い、この透過率がほぼ一定となるように、速度比 F/G を0.90から0.95へと徐々に変化させていった。これらの工程管理方法及び条件以外は実験6-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表12に示す。

実験6-5

実験6-1において、ドクターブレードの材質をスウェーデン鋼に変更し、且つオンラインの色差計でL値を管理しながら、速度比 G/F を0.90から1.2へと徐々に変化させていったこと以外は実験6-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表12に示す。

実験 6-6

実験 6-1 において、ドクターブレードの材質をニッケルに変更し、且つオンラインの色差計でL値を管理しながら、速度比G/Fを0.90から1.13へと徐々に変化させていった。この条件以外は実験 6-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 1 2 に示す。

表 1 2

	光線透過率 (%)			色調			色差 $\Delta E(MD)$ の 最大値	近赤外線吸収層 の外観	
	近赤 外域	ネオン 光域	可視 光域	L 値	a 値	b 値		製造 開始時	製造 終了 直前
実験 6-1	5.0	34.2	62.5	75.5	-4.2	-7.3	0.2	◎	◎
実験 6-2	5.2	34.7	63.0	75.7	-4.1	-7.1	0.3	◎	◎
実験 6-3	5.2	34.3	62.7	75.6	-4.2	-7.4	0.2	◎	◎
実験 6-4	5.5	34.5	62.8	75.6	-4.3	-7.4	1.1	◎	◎
実験 6-5	5.7	34.9	62.9	75.8	-4.0	-7.1	1.5	◎	△
実験 6-6	5.6	34.7	62.8	75.6	-4.2	-7.2	0.9	◎	○

表 1 2 から分かるように、実験 6-1 から実験 6-6 で得られた近赤外線吸収フィルムは、近赤外域とオレンジ色の波長を有する可視光域（ネオン光域）の透過率が低く、オレンジ色以外の可視光域では透過率が高い。さらに、フィルムの長手方向での色差 $\Delta E(MD)$ の最大値が小さく、フィルムの長手方向での色調の変動が抑制されている。また、近赤外線吸収層の外観も非常に良好である。

なお、実験 6-5 や実験 6-6 で得られた近赤外線吸収フィルムは、実験 6-1 で得られた近赤外線吸収フィルムに比べ、製造時の色調変動が大きかった（実験 6-6 では、やや大きく）。そのため、速度比G/Fを大きく変更する必要があり、最終的なフィルムの色調の変動もやや大きくなった。さらに、最終的な速度比G/Fも大きくしたため（実験 6-5 : 1.2、実験 6-6 : 1.13）、横段などの厚み斑が長尺の近赤外線吸収フィルムの製造後期ほど大きくなった。

実験 7

1. 基材フィルムの作製

実験5で作製した中間層を両面に有する長尺の基材フィルムを使用し、この基材フィルムのTD方向について、中央部から1.3m幅でスリットし、近赤外線吸収フィルムロールの製造に用いた。

2. 近赤外線吸収層形成用塗布液の作製

上記実験2-1で使用した近赤外線吸収層形成用塗布液N2-1（表5）を使用し、下記の手順に従って、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。

実験7-1

リバースグラビア・キスコート装置を用いて、近赤外線吸収層形成用塗布液N2-1を基材フィルムに塗布した。塗布に用いた装置は、斜線型グラビアロール（直径：60cm、線数：45線/2.54cm、深度：290 μ m、セル容積：139cm³/m²）である。これに、セラミック製ドクターブレードを接触させ、グラビアロールをリバース回転させて塗布した。基材フィルムの走行速度Fは20m/分、グラビアロールの回転速度は18m/分とし（速度比G/Fは0.9）、キス長は10mm、基材フィルムの塗布部におけるMD方向の張力は0.7N/mm²とした。

塗布液の塗布後、乾燥炉に導き、温度40℃、風速5m/秒の乾燥ゾーンを20秒で通過させ（第1乾燥工程）、続いて、温度150℃、風速20m/秒の乾燥ゾーンを20秒で通過させ（第2乾燥工程）、さらに温度90℃、風速20m/秒の冷却ゾーンを10秒で通過させて（冷却工程）、乾燥させた。このようにして、幅（TD方向）が1.275mの長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表13に示す。

実験7-2

基材フィルムの塗布部におけるMD方向の張力を1.0N/mm²に変更したこと以外は実験7-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表13に示す。

実験7-3

基材フィルムの塗布部におけるMD方向の張力を1.2N/mm²に変更したこと以外は実験7-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表13に示す。

実験7-4

基材フィルムの塗布部におけるMD方向の張力を0.5N/mm²に変更したこと以外は実験7-1と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロ

ール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 1 3 に示す。

実験 7-5

ドクターブレードの材質をスウェーデン鋼に変更したこと以外は実験 7-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 1 3 に示す。

実験 7-6

近赤外線吸収層形成用塗布液において、固形分濃度が 1 5 質量%となるようにシクロペンタノンとトルエンを等量で増やし、速度比 G/F を 1. 6 に変更したこと以外は実験 7-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 1 3 に示す。

実験 7-7

ドクターブレードの接角を 7 5 度にし、速度比 G/F を 0. 8 に変更したこと以外は実験 7-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 1 3 に示す。

表 1 3

	光線透過率 (%)			色調			色差 $\Delta E(TD)$ の 最大値	近赤外線 吸収層の 外観
	近赤 外域	ネオン 光域	可視 光域	L 値	a 値	b 値		
実験 7-1	5. 0	34. 2	62. 5	75. 5	-4. 2	-7. 3	0. 2	○
実験 7-2	5. 1	34. 3	62. 5	75. 5	-4. 2	-7. 3	0. 4	○
実験 7-3	5. 2	34. 3	62. 7	75. 6	-4. 1	-7. 2	0. 8	○
実験 7-4	5. 0	34. 2	62. 4	75. 6	-4. 2	-7. 3	0. 2	○
実験 7-5	5. 0	34. 2	62. 5	75. 5	-4. 1	-7. 3	0. 4	○
実験 7-6	5. 2	34. 7	62. 8	75. 6	-4. 0	-7. 1	0. 7	○
実験 7-7	5. 4	34. 8	62. 9	75. 8	-3. 9	-7. 0	0. 9	○

表 1 3 から分かるように、実験 7-1 から実験 7-7 で得られた近赤外線吸収フィルムは、近赤外域とオレンジ色の波長を有する可視光域（ネオン光域）の透過率が低く、オレンジ色以外の可視光域では透過率が高い。さらに、フィルムの TD 方向での色差 $\Delta E(TD)$ の最大値が小さく、フィルムの TD 方向での色調の変動が抑制されている。また、近赤外線吸収層の外観も非常に良好である。

実験 8

1. 基材フィルムの作製

実験 5 で作製した中間層を両面に有する長尺の基材フィルムを使用し、この基材フィルムの TD 方向について、中央部から 1.3 m 幅でスリットし、近赤外線吸収フィルムロールの製造に用いた。

2. 近赤外線吸収層形成用塗布液の作製

上記実験 1-1 で使用した近赤外線吸収層形成用塗布液 N 1-1 (表 2) を使用し、以下の手順に従って長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。

実験 8-1

基材フィルムに、近赤外線吸収層形成用塗布液を、リバースグラビア・キスコート装置を用いて塗布した。塗布に用いた装置は、斜線型グラビアロール (直径: 60 cm、線数: 45 線/2.54 cm、深度: 290 μ m、セル容積: 139 cm³/m²) である。これに、セラミック製ドクターブレードを接触させ、グラビアロールをリバース回転させて塗布した。基材フィルムの走行速度 F は 20 m/分、グラビアロールの回転速度は 18 m/分とし (速度比 G/F は 0.9)、キス長は 10 mm、基材フィルムの塗布部における MD 方向の張力は 0.7 N/mm² とした。

塗布液の塗布後、乾燥炉に導き、温度 40℃、風速 5 m/秒の乾燥ゾーンを 20 秒で通過させ (第 1 乾燥工程)、続いて、温度 150℃、風速 20 m/秒の乾燥ゾーンを 20 秒で通過させ (第 2 乾燥工程)、さらに温度 90℃、風速 20 m/秒の冷却ゾーンを 10 秒で通過させて (冷却工程)、乾燥させた。このようにして、幅 (TD 方向) が 1.275 m の長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 14 に示す。

実験 8-2

基材フィルムの塗布部における MD 方向の張力を 1.0 N/mm² に変更したこと以外は実験 8-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 14 に示す。

実験 8-3

基材フィルムの塗布部における MD 方向の張力を 1.2 N/mm² に変更したこと以外は実験 8-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 14 に示す。

実験 8-4

基材フィルムの塗布部におけるMD方向の張力を 0.5 N/mm^2 に変更したこと以外は実験 8-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 14 に示す。

実験 8-5

ドクターブレードの材質をスウェーデン鋼に変更したこと以外は、実験 8-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 14 に示す。

実験 8-6

近赤外線吸収層形成用塗布液において、固形分濃度が 15 質量%となるようにシクロペンタノンとトルエンを等量で増やし、速度比 G/F を 1.6 に変更したこと以外は実験 8-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 14 に示す。

実験 8-7

ドクターブレードの接角を 75 度にし、速度比 G/F を 0.8 に変更したこと以外は実験 8-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 14 に示す。

実験 8-8

基材フィルムの塗布部におけるMD方向の張力を 1.4 N/mm^2 に変更したこと以外は実験 8-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造し、ロール状に巻き取った。この近赤外線吸収フィルムの評価結果を表 14 に示す。

実験 8-9

基材フィルムの塗布部におけるMD方向の張力を 0.3 N/mm^2 に変更したこと以外は実験 8-1 と同様にして、長尺の近赤外線吸収フィルムを連続的に製造することを試みた。しかしながら、塗布液の塗布時に基材フィルムが蛇行して、長尺の近赤外線吸収フィルムをロール状に良好に巻き取ることができなかった。よって、フィルムの評価は実施しなかった。

表 1 4

	光線透過率(%)		色調			色差 $\Delta E(TD)$ の 最大値	近赤外線 吸収層 の外観
	近赤 外域	可視 光域	L 値	a 値	b 値		
実験 8-1	4.5	72.6	86.2	-1.2	5.8	0.2	○
実験 8-2	4.5	72.5	86.2	-1.2	5.7	0.4	○
実験 8-3	4.7	72.8	86.6	-1.1	5.6	0.8	○
実験 8-4	4.5	72.6	86.2	-1.2	5.8	0.2	○
実験 8-5	4.5	72.5	86.2	-1.2	5.7	0.4	○
実験 8-6	4.7	72.8	86.3	-1.0	5.5	0.7	○
実験 8-7	4.7	72.8	86.5	-1.0	5.6	0.9	○
実験 8-8	4.8	72.9	86.9	-0.9	5.4	1.2	×

表 1 4 から分かるように、実験 8-1 から実験 8-7 で得られた近赤外線吸収フィルムでは、近赤外域の透過率が低く、可視光域では透過率が高い。さらに、フィルムの TD 方向での色差 $\Delta E(TD)$ の最大値が小さく、フィルムの TD 方向での色調の変動が抑制されている。また、近赤外線吸収層の外観も非常に良好である。

これに対し、実験 8-8 で得られた近赤外線吸収フィルムでは、TD 方向の中央部に帯状のスジが MD 方向に亘って数本発生し、TD 方向の色調の変動も大きくなった。

実験 9

本実験例では、上述の測定・評価方法に加えて、下記測定・評価方法を採用した。

〔樹脂の酸価〕

100℃、133Pa の条件下で 2 時間乾燥した樹脂：0.2g を 20ml のクロロホルムに溶解させ、濃度 0.1mol% の KOH エタノール溶液で滴定し、10⁶g(1t) 当たりの当量 (eq/t) を求めた。なお、判定用の指示薬には、フェノールフタレインを用いた。

〔分光特性〕

自記分光光度計（日立製作所製、U-2001 型）を用い、波長 1100nm から波長 200nm までの範囲の光線透過率を測定した。

〔b*〕

色彩色差計（日本電色工業製、ZE2000 型）を用い、C 光源で測定した。

〔環境安定性〕

温度 60℃、相対湿度 95% の雰囲気中に試料を 500 時間放置し、その後上記の

分光特性および b^* を測定し、下記式(14)を用いて透過率の変化量 $V(\%)$ の最大値、および下記式(15)を用いて Δb^* を算出した。

$$V = 100 \times |T_{0(WL)} - T_{1(WL)}| / T_{0(WL)} \quad \dots (14)$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0 \quad \dots (15)$$

[塗工斑]

近赤外線吸収フィルムから $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ の大きさに試料を切り出し、さらにそれを $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の大きさに計9個の試料を切り出した。この9個の試料に対し、色彩色差計(日本電色工業製、ZE2000型)を用いて L^* (C光源使用)を測定し、それらの最大値と最小値の差を求めた。

実験9-1-1

1. 第1の密着性改質層用樹脂の合成

攪拌機、温度計、および部分還流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレーブに、ジメチルテレフタレート：163質量部、ジメチルイソフタレート：163質量部、1,4-ブタンジオール：169質量部、エチレングリコール：324質量部、およびテトラ- n -ブチルチタネート：0.5質量部を仕込み、 160°C から 220°C まで昇温し、4時間かけてエステル交換反応を行った。

次いで、フマル酸：14質量部およびセバシン酸：203質量部を加え、 200°C から 220°C まで1時間かけて昇温し、エステル化反応を行った。次いで、 255°C まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、 29 Pa の圧力下で1.5時間反応させ、共重合ポリエステル樹脂(A-1)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(A-1)は、淡黄色透明であった。核磁気共鳴分析(NMR)で測定した組成、および重量平均分子量を表15に示す。

次に、上記の共重合ポリエステル樹脂(A-1)のグラフト化を行った。攪拌機、温度計、還流装置および定量滴下装置を備えた反応器に、共重合ポリエステル樹脂(A-1)：75質量部、メチルエチルケトン：56質量部およびイソプロパノール：19質量部を入れ、 65°C で加熱、攪拌し、樹脂を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、無水マレイン酸：15質量部を上記ポリエステル溶液に添加した。

次いで、スチレン：10質量部、およびアゾビスジメチルバレロニトリル：1.5質量部をメチルエチルケトン：12質量部に溶解した溶液を、 0.1 ml/分 の速度で上記ポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリングを行った後、メタノール：5質量部を含有させた。次いで、水：300質量部とトリエチルアミン：15質量部を反応溶液に加え、1時間攪拌した。

その後、反応器の内温を100℃に上げ、メチルエチルケトン、イソプロパノール、過剰のトリエチルアミンを蒸留により留去し、淡黄色透明の水分散グラフト樹脂（B-1a、第1の密着性改質樹脂）を得た。この水分散グラフト樹脂（B-1a）について、上記方法で測定した酸価は1400eq/tであった。

2. 第1の密着性改質層用の塗布液の調製

水分散グラフト樹脂（B-1a）の25質量%の水分散液：40質量部、水：24質量部およびイソプロパノール：36質量部を混合し、さらにプロピオン酸およびアニオン系界面活性剤を夫々塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子（日産化学工業製、スノーテックスOL；平均粒径40nm）水分散液を樹脂固形分に対しシリカ量で5質量%添加して塗布液（C-1）とした。

3. 基材フィルムの作製および第1の密着性改質層の形成

固有粘度が0.62dl/gで、且つ粒子を実質的に含有していないPET樹脂ペレットを、133Paの減圧下、135℃で6時間乾燥した。その後、このペレットを二軸押出機に供給し、約280℃でシート状に熔融押出して、表面温度20℃に保った回転冷却金属ロール上で静電印加法により急冷密着固化させ、厚さ1400μmの未延伸PETシートを得た。

この未延伸PETシートを、加熱されたロール群および赤外線ヒーターで100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して、一軸延伸PETフィルムを得た。

次いで、上記塗布液（C-1）をリバースロール法でPETフィルムの両面に乾燥後の塗布量が0.6g/m²になるように塗布した後、80℃で20秒間乾燥した。乾燥後、引き続きテンターで、120℃で幅方向に4.0倍に延伸し、さらにフィルムの幅方向の長さを固定した状態で、赤外線ヒーターによって第1の密着性改質層を260℃で0.5秒間加熱し、さらに幅方向の3%の弛緩処理を200℃、23秒間の条件で施し、第1の密着性改質層を積層した基材フィルム（D-1）を得た。

4. 近赤外線吸収層の形成

表16に示す組成の近赤外線吸収層形成用塗布液N1-3を調製した。この塗布液を、第1の密着性改質層を積層した基材フィルム（D-1）の片面にグラビアロールにより、乾燥後の塗布量で7.0g/m²になるように塗布し、130℃で1分間熱風乾燥して、近赤外線吸収フィルムNo.1を得た。この近赤外線吸収フィルムNo.1の近赤外線吸収層では、樹脂に対するジインモニウム塩系化合物の含有量は3.4質量%であった。

上記近赤外線吸収フィルムNo. 1の評価結果を表18および図5に示す。なお、図5は、近赤外線吸収フィルムNo. 1の分光特性測定によって得られた透過率曲線である。

実験9-1-2

第1の密着性改質層用樹脂として、水分散グラフト樹脂(B-1a)に代えて、下記的水分散グラフト樹脂(B-1b)を使用した以外は実験9-1-1と同様にして近赤外線吸収フィルムNo. 2を得た。この近赤外線吸収フィルムNo. 2の評価結果を表18に併記する。

共重合ポリエステル樹脂(A-1)：75質量部、無水マレイン酸：10質量部、スチレン：7質量部、アクリル酸エチル：8質量部から、実験9-1-1の水分散グラフト樹脂(B-1a)と同様にして、水分散グラフト樹脂(B-1b)を合成した。得られた水分散グラフト樹脂(B-1b)について、上記方法で測定した酸価は950eq/tであった。

実験9-1-3

実験9-1-1の共重合ポリエステル樹脂(A-1)と同様にして、表15に記載のNMR測定による組成、およびGPCによる重量平均分子量を有する共重合ポリエステル樹脂(A-2)を合成した。さらに、この共重合ポリエステル樹脂(A-2)を用いた以外は、実験9-1-1の水分散グラフト樹脂(B-1a)と同様にして、水分散グラフト樹脂(B-2)を合成した。得られた水分散グラフト樹脂(B-2)について、上記方法で測定した酸価は1370eq/tであった。

第1の密着性改質層用樹脂として、水分散グラフト樹脂(B-1a)に代えて、上記水分散グラフト樹脂(B-2)を用いた以外は実験9-1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムNo. 3を得た。この近赤外線吸収フィルムNo. 3の評価結果を表18に併記する。

実験9-1-4

近赤外線吸収層に用いる樹脂を下記の共重合ポリエステル樹脂に変更した以外は実験9-1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムNo. 4を作製した。この近赤外線吸収フィルムNo. 4の評価結果を表18に併記する。

5. 近赤外線吸収層形成用樹脂の合成

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、テレフタル酸ジメチル：136質量部、イソフタル酸ジメチル：58質量部、エチレングリコール：96質量部、トリシクロデカンジメタノール：137質量部、三酸化アンチモン：0.09質量部を仕込

み、170℃から220℃に昇温しながら、180分間かけてエステル交換反応を行った。次いで、反応系の温度を245℃まで昇温し、系の圧力を1mmHg以上10mmHg以下に制御して、180分間反応を続け、共重合ポリエステル樹脂を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂の固有粘度は0.40dl/g、Tgは90℃であった。また、NMR分析による共重合組成比は、酸成分100モル%に対して、テレフタル酸：71モル%、イソフタル酸：29モル%であり、アルコール成分100モル%に対して、エチレングリコール：28モル%、トリシクロデカンジメタノール：72モル%、であった。

実験9-1-5

近赤外線吸収層形成用の樹脂を下記のアクリル系ポリマーに変更した以外は実験9-1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムNo. 5を作製した。この近赤外線吸収フィルムNo. 5の評価結果を表18に併記する。

6. 近赤外線吸収層形成用樹脂の合成

反応容器にモノマーとして、t-ブチルメタクリレート：60質量部、酢酸エチル：120質量部、メタノール：120質量部、アゾビスイソブチロニトリル：0.51質量部を入れ、窒素雰囲気下60℃で攪拌しながら8時間反応を行った。反応後、反応溶液をヘキサン中に投入してポリマーを再沈殿させて回収した。得られたアクリル系ポリマーの重量平均分子量は100,000であった。

実験9-1-6

共重合ポリエステル樹脂(A-1)と同様の方法で、表15に記載のNMRによる組成および重量平均分子量を有する共重合ポリエステル樹脂(A-3)を合成した。なお、共重合ポリエステル樹脂(A-3)について、上記方法で測定した酸価は50eq/tであった。第1の密着性改質層として、水分散グラフト樹脂(B-1a)に代えて、共重合ポリエステル樹脂(A-3)を用いた以外は実験9-1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムNo. 6を得た。この近赤外線吸収フィルムNo. 6の評価結果を表18に併記する。

実験9-1-7

水分散グラフト樹脂(B-1a)に代えて、下記の共重合アクリル樹脂(A-4)を用いた以外は実験9-1-1と同様にして、近赤外線吸収フィルムNo. 7を得た。ただし、第1の密着性改質層形成用塗布液中には、共重合アクリル樹脂(A-4)が溶解可能なようにブチルセロソルブを添加した。なお、共重合アクリル樹脂(A-4)について、上記方法で測定した酸価は2eq/tであった。この近赤外線吸収フ

フィルムNo. 7の評価結果を表18に併記する。

(共重合アクリル樹脂 (A-4) の合成)

反応容器に、モノマーとしてメタクリル酸メチル：42質量部、アクリル酸エチル：17.4質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート：0.6質量部、溶媒として酢酸エチル：120質量部、メタノール：120質量部、触媒としてアゾビスイソブチロニトリル：0.51質量部を入れ、窒素雰囲気下60℃で攪拌しながら8時間反応を行った。反応後、反応溶液をヘキサン中に入れ、ポリマーを再沈殿させて共重合アクリル樹脂 (A-4) を得た。この共重合アクリル樹脂 (A-4) の重量平均分子量は100,000であった。

実験9-1-8

近赤外線吸収層に含有させる近赤外線吸収色素を、ジチオール金属錯体系化合物 (三井化学製、SIR-128) のみに変更した以外は、実験9-1-1と同様にして近赤外線吸収フィルムNo. 8を得た。この近赤外線吸収フィルムNo. 8の評価結果を表18に併記する。

実験9-1-9

表17に示す組成の近赤外線吸収層形成用塗布液を用いた以外は、実験9-1-4と同様にして近赤外線吸収フィルムNo. 9を得た。この近赤外線吸収フィルムNo. 9の評価結果を表18に併記する。

表15

	共重合組成 (モル%)		
	A-1	A-2	A-3
テレフタル酸	33	46	48
セバシン酸	30	—	—
イソフタル酸	33	46	48
5-ナトリウムスルホイソフタル酸	—	4	4
フマル酸	4	4	—
エチレングリコール	60	60	60
1,4-ブタンジオール	40	40	40
芳香族成分	66	96	100
重量平均分子量	18000	15000	19000

表 15 において、各化合物の組成は、樹脂中のこれらの化合物に由来の成分の組成を表し、「芳香族成分」は、樹脂中の酸成分由来の成分 100 モル%中の、芳香族ジカルボン酸由来の成分量を表す。

表 16

分類	近赤外線吸収層形成用塗布液 N 1 - 3 の材料	配合量 (質量部)
近赤外線吸収色素	ジインモニウム塩系化合物 (日本化薬製、K a y a s o r b I R G - 0 2 2)	0.80
	フタロシアニン系化合物 (日本化薬製、E x c o l o r I R - 1)	0.20
	ジチオール金属錯体系化合物 (三井化学製、S I R - 1 2 8)	0.30
	ジチオール金属錯体系化合物 (三井化学製、S I R - 1 5 9)	0.10
樹脂	フルオレン環を有する共重合ポリエステル樹脂 (カネボウ製、O - P E T O P N - I R)	23.6
溶剤	メチルエチルケトン	25.0
	シクロペンタノン	25.0
	トルエン	25.0

表 1 7

分類	近赤外線吸収層形成用塗布液の材料	配合量 (質量部)
近赤外線吸収色素	ジインモニウム塩系化合物 (日本化薬製、K a y a s o r b I R G - 0 2 2)	1. 20
	フタロシアニン系化合物 (日本化薬製、E x c o l o r I R - 1)	0. 30
	ジチオール金属錯体系化合物 (三井化学製、S I R - 1 2 8)	0. 45
	ジチオール金属錯体系化合物 (三井化学製、S I R - 1 5 9)	0. 15
樹脂	実験 9 - 1 - 4 で合成した共重合ポリエステル樹脂	14. 6
溶剤	メチルエチルケトン	28. 0
	シクロペンタノン	28. 0
	トルエン	28. 0

表 1 8

項目	近赤外線吸収フィルム No.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(a)	13	14	12	13	15	12	13	90	13
(b)	65	66	63	65	65	65	65	78	64
(c)	5	6	5	6	5	12	11	2	9
(d)	2. 3	2. 2	2. 1	2. 5	2. 0	4. 3	4. 0	2. 5	3. 5
(e)	3. 4	3. 4	3. 4	3. 4	3. 4	3. 4	3. 4	—	8. 2

なお、表 1 8 において、項目 (a) から (e) は、次の評価内容を意味する。

- (a) : 波長 8 2 0 n m から波長 1 1 0 0 n m における光線透過率、
- (b) : 波長 4 5 0 n m から波長 6 5 0 n m における光線透過率、
- (c) : 上記の波長域における光線透過率の変化量 V (%) の最大値、
- (d) : Δb^* 、
- (e) : 樹脂に対するジインモニウム塩系化合物の含有量 (質量%) 。

表 1 8 に示すように、近赤外線吸収フィルム No. 1 から No. 5 は、環境安定性評価において、分光特性の変化および色調の変化が抑制されており、近赤外線領域の

吸収が大きく、可視光線領域の透過率も大きい。これに対し、近赤外線吸収フィルム No. 6 及び No. 7 は、環境安定性評価において、分光特性および色調の変化が大きい。

また、近赤外線吸収フィルム No. 8 は、近赤外線吸収色素として、ジインモニウム塩系化合物を含有しない参考例であり、環境安定性評価結果は良好であるものの、近赤外線領域の吸収が劣っている。近赤外線吸収フィルム No. 9 は、近赤外線吸収色素であるジインモニウム塩系化合物の含有量が好適な範囲を超える参考例であり、近赤外線吸収フィルム No. 1 から No. 5 に比べると、環境安定性評価における分光特性および色調の変化が大きい。

実験 9-2

実験 9-2-1

実験 9-1-1 で作製した近赤外線吸収フィルム No. 1 の近赤外線吸収層表面に、高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて 380 Å の酸化スズ層を形成し、続いて DC マグネトロンスパッタ装置を用いて、200 Å の銀層を形成し、さらに前記方法で、410 Å の酸化スズ層を形成することにより、電磁波遮断層を設けた。電磁波遮断層形成後の近赤外線吸収フィルム No. 1 の表面抵抗は、約 $4 \Omega/\square$ であった。

実験 9-2-2

実験 9-1-1 で作製した近赤外線吸収フィルム No. 1 の、近赤外線吸収層を設けていない側の第 1 の密着性改質層表面に、ハードコート層を設けた。ハードコート層は、エポキシアクリル樹脂：100 質量部にベンゾフェノン：4 質量部を加えた紫外線硬化型樹脂組成物を、バーコート法で上記第 1 の密着性改質層表面に塗布し、80℃で5分間の予備乾燥後、 $500 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線照射により硬化させた。硬化後のハードコート層の厚みは 5 μm であった。

実験 9-2-3

実験 9-1-1 で作製した近赤外線吸収フィルム No. 1 の近赤外線吸収層表面に、厚み：9 μm の銅箔を、アクリル系紫外線硬化型接着剤を介して貼り合わせ、フォトレジストを用いて前記銅箔をパターンニングし、エッチング処理を施して電磁波遮断層を形成した。この際の銅箔線幅は約 15 μm 、ピッチは 115 μm であり、開口率は 75% であった。

実験 9-2-4

実験 9-1-1 で作製した近赤外線吸収フィルム No. 1 の、近赤外線吸収層を設けていない側の第 1 の密着性改質層表面に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレ

ート（光重合性モノマー）：100質量部、ジエトキシベンゾフェノン（光反応開始剤）：2質量部、シリコーン系界面活性剤：1質量部、メチルエチルケトン：50質量部、酢酸エチル：50質量部、およびイソプロパノール：50質量部を含む塗布液をグラビアコーティング法により塗工し、高圧水銀灯によって 300 mJ/cm^2 で照射を行い、厚み： $3.5\text{ }\mu\text{m}$ の硬化物層を形成させた。さらにこの層の表面に、電子ビーム加熱による真空蒸着法を用いて、MgFの薄膜層を形成し（厚み： $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ）、反射防止層とした。このフィルムを、42型ワイドプラズマディスプレイ（富士通製、PDS4211J-H）の前面側に、反射防止層を視認側として設置したところ、外部光の著しい反射は認められなかった。

実験9-3

42型ワイドプラズマディスプレイ（富士通製、PDS4211J-H）の前面板を取り外し、代わりに近赤外線吸収フィルムNo. 1を近赤外線吸収フィルターとして設置したところ、プラズマディスプレイ前面付近に設置した赤外線リモコン装置に誤動作は見られなかった。

実験9-4

表16に示した近赤外線吸収層形成用N1-3の塗布液に、シリコーン系界面活性剤（ダウコーニング製、ペイントッド57；HLB=6.7）を0.034質量部加えた以外は、実験9-1-1と同様にして長尺の近赤外線吸収フィルムを作製した。得られた近赤外線吸収フィルムの分光特性は、波長 820 nm から波長 1100 nm における最大透過率が13%であり、波長 450 nm から波長 650 nm における最小透過率が65%であった。さらに、長尺の近赤外線吸収フィルムの、連続する10mの範囲において、塗工面の外観を目視により観察したが、塗布層のヌケなどの欠陥は見られなかった。

実験9-5

実験9-5-1

実験9-1-1において、近赤外線吸収層用塗布液N1-3を塗布した直後に、 40°C で1分乾燥を行い、さらに 130°C で1分乾燥する、2段乾燥を行ったこと以外は、実験9-1-1と同様にして長尺の近赤外線吸収フィルムを作製した。得られた近赤外線吸収フィルムの分光特性は、波長 820 nm から波長 1100 nm における最大透過率が13%であり、波長 450 nm から波長 650 nm における最小透過率が65%であった。また、作製した長尺の近赤外線吸収フィルムをフィルムの長手方向に 15 cm 、幅方向に 15 cm に切り出した。次いで、切り出した試料の表面を目

視観察したが、塗工斑は見られなかった。さらに、切り出した試料を5 cm×5 cmに切り取り、計9つの試料を採取した。得られた9つの試料のL*値の最大値と最小値の差は0.6であった。

実験9-5-2

実験9-5-1において、近赤外線吸収層形成用塗布液N1-3を塗布した5秒後に、130℃で1分乾燥させる、1段階での乾燥に変更したこと以外は、実験9-5-1と同様にして長尺の近赤外線吸収フィルムを作製した。得られた近赤外線吸収フィルムの分光特性は、波長820 nmから波長1100 nmにおける最大透過率が13%であり、波長450 nmから波長650 nmにおける最小透過率が65%であった。また、実験9-16と同様にしてフィルムを切り出した。次いで、切り出した試料の表面を目視観察したところ、塗工斑が見られた。さらに、実験9-5-1と同様に9つの試料を切り出した。得られた9つの試料のL*値の最大値と最小値の差は2.0であった。

実験9-6

表16に記載の、実験9-1-1で用いた近赤外線吸収層形成用塗布液N1-3に、ネオン光発光波長付近に吸収にある色素（協和発酵工業製、SD-184）を0.067質量部含有させたこと以外は、実験9-1-1と同様にして長尺の近赤外線吸収フィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムは、波長585 nmに選択的に急峻な吸収ピークを有し、かつ該波長における透過率が30%であること以外は、実験9-1-1と同様の結果であった。

実験9-7

(1) 紫外線吸収剤含有マスターバッチの調整

乾燥させた、環状イミノエステル系紫外線吸収剤（サイテック社製、CYASORB UV-3638；2,2'-（1,4-フェニレン）ビス（4H-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン））10質量部、及び粒子を含有しないポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂（東洋紡績社製、ME553）90質量部を混合し、混練押出機を用いて熔融混練をし、ストランド状に口金ノズルから押出した。この時の押出温度は285℃であり、押出時間は7分であった。次いで、前記ストランドを水槽で冷却した後、カッティングしてマスターバッチのチップを作製した。

(2) 第1の密着性改質層が積層された基材フィルムの製膜

固有粘度が0.62 dl/gのポリエチレンテレフタレート樹脂の粒子を含有しないペレット（東洋紡績社製、ME553）90質量部と、前記の紫外線吸収剤含有マ

スターバッチ10質量部とを、135℃で6時間減圧乾燥（1 Torr：1.33×10² Pa）した後、押出機に供給した。押出機の熔融部、混練り部、ポリマー管、ギアポンプ、フィルターまでの樹脂温度は280℃、その後のポリマー管では275℃とし、フラットダイの口金よりシート状にして押し出した。前記のフィルターは、ステンレス焼結体の濾材（公称濾過精度：10 μm以上の粒子の除去率が95%）を用いた。また、フラットダイは樹脂温度が275℃になるようにした。前記のシート状に熔融押出した樹脂を、静電印加キャスト法により表面温度30℃のキャストイングドラム（ロール径400 mmφ、Ra 0.1 μm以下）に巻きつけて冷却固化し、未延伸フィルムを作った。この時の吐出量は48 kg/h rであり、得られた未延伸シートは幅300 mm、厚さ1400 μmであった。以下、実験9-1-1と同様にして第1の密着性改質層を両面に積層してなる長尺の基材フィルムを作製した。

（3）近赤外線吸収フィルムの作製

上記で得た密着性改質層を両面に積層してなる基材フィルムの片面に、実験9-1-1と同様にして近赤外線吸収層を設け、長尺の近赤外線吸収フィルムを作製した。

（4）耐光性試験

上記で得られた近赤外線吸収フィルムについて、耐光性の加速試験を行った。紫外線オートフェードメーター（スガ試験機製、XL-75）による照射試験を、ブラックパネル温度63℃、湿度50%、照度50 W/m²、照射時間24時間の条件下で行い、該試験前後の試料の近赤外線領域の極大吸収波長における透過率を測定した。試験前の透過率をTとし、試験後の透過率をT₁とした。該測定値から、下記式（16）で近赤外線吸収能残存率R（%）を求めたところ、90%以上であった。

$$R(\%) = T / T_1 \times 100 \quad \cdots (16)$$

産業上の利用可能性

本発明の近赤外線吸収フィルターは、従来の近赤外線吸収フィルターと同様に、ディスプレイから放出される不要な近赤外線を吸収し、精密機器の誤動作を防ぐことができるだけでなく、特定の界面活性剤の存在により、近赤外線吸収層の形成性（外觀）が極めて良好となるため、完成した近赤外線吸収フィルターの品位も優れている。

また、色純度を低下させるオレンジ色の波長の光を吸収して色補正をおこなうことができるだけでなく、反射防止性および紫外線吸収性を有するため、光学特性に優れ、かつ耐久性、特に外光に含まれる紫外線による近赤外線吸収色素の劣化を抑制することができる。

さらに、特定の酸価を有する密着性改質樹脂から構成された密着性改質層を介して近赤外線吸収層が形成されているため、高温高湿下で長時間放置後においても、分光特性や色調の変化が小さい。そして、樹脂を主たる構成素材としているため、加工性に優れ、軽量で、コストも低く抑えることができる。

加えて、本発明の近赤外線吸収フィルムは、長尺のフィルムの長手方向における色調の変動が小さいために、製造されるプラズマディスプレイの機台による色調の差を小さくすることができるとともに、フィルムの幅方向における色調の変動も小さいために、プラズマディスプレイ用フィルターに用いた場合に、ディスプレイ画面全体に亘って色調の変動を抑えることができ、近赤外線吸収層の外観が良好で、光学的な欠点が極めて少ないため、プラズマディスプレイ等の近赤外線を吸収する機能が要求される表示装置等の光学用フィルターとして好適に使用することができる。

さらに、本発明の近赤外線吸収フィルムは、複数枚のフィルムを貼り合わせずに多層化を実現したフィルムより構成されるもので、薄膜化が容易であり、良好な近赤外線吸収能や反射防止能、さらには優れた可視光領域の光線透過性を確保できる。そして、薄膜化により、被貼付体（プラズマディスプレイパネル）への貼り付けの作業性を向上させることができ、経済性にも優れている。

本発明の製造方法によれば、高度に優れた外観を有する近赤外線吸収フィルムを良好に製造し得る。

請求の範囲

1. 透明基材フィルム上に、波長800～1200nmに極大吸収を有する近赤外線吸収色素と樹脂を含有する組成物からなる近赤外線吸収層を設けた近赤外線吸収フィルムであつて、前記組成物中にHLBが2～12の界面活性剤が0.01～2.0質量%含まれていることを特徴とする近赤外線吸収フィルム。
2. 上記界面活性剤がシリコン系界面活性剤またはフッ素系界面活性剤である請求項1に記載の近赤外線吸収フィルム。
3. 上記近赤外線吸収層がさらに波長550～620nmに極大吸収を有する色補正色素を含むものである請求項1に記載の近赤外線吸収フィルム。
4. 上記近赤外線吸収色素が芳香族ジインモニウム塩系化合物を含むものである請求項1に記載の近赤外線吸収フィルム。
5. 上記透明基材フィルムが少なくとも3層以上の積層フィルムからなり、紫外線吸収剤を有する層が表層以外の中間部に設けられているものである請求項1に記載の近赤外線吸収フィルム。
6. 上記近赤外線吸収層は、酸価が200eq/t以上の接着性改質樹脂を主成分とする接着性改質層を介して透明基材フィルム上に形成されている請求項1に記載の近赤外線吸収フィルム。
7. 上記接着性改質樹脂は、ポリエステル系樹脂に、少なくとも1つの二重結合を有する酸無水物がグラフトされてなるポリエステル系グラフト共重合体である請求項6に記載の近赤外線吸収フィルム。
8. 450～650nmの波長域の光の透過率が55%以上であり、且つ820～1100nmの波長域の光の透過率が20%以下である請求項1に記載の近赤外線吸収フィルム。

9. 550～600 nmの波長域の光の透過率が10～60%であり、且つ820～1100 nmの波長域における光の透過率が20%以下である請求項3に記載の近赤外線吸収フィルム。

10. 上記透明基材フィルムに設けられた近赤外線吸収層とは反対面に、反射防止層が設けられている請求項1に記載の近赤外線吸収フィルム。

11. 請求項1に記載の近赤外線吸収フィルムを、長さ100 m以上、幅0.5 m以上に巻き取ってなる近赤外線吸収フィルムロールであって、このロールに巻き取られている長尺フィルムは、下記測定法(A)により求められる色差 Δ (MD)の最大値が2.0以下であることを特徴とする近赤外線吸収フィルムロール。

(A) 上記フィルムの色調測定を行うに当たり、該フィルムの長手方向(MD)について、フィルム物性が安定している定常領域の一端を第1端部、他端を第2端部としたとき、第1端部の内側2 m以内で1番目の測定を、また、第2端部の内側2 m以内で最終の測定を行うと共に、1番目の測定箇所から約10 m毎に測定を行い、各測定箇所において下記式で定義される色差 ΔE (MD)を算出する。

$$\Delta E(MD) = [(L_a - L_m)^2 + (a_a - a_m)^2 + (b_a - b_m)^2]^{1/2}$$

ここで、 L_m 、 a_m 、 b_m は、各測定箇所における色調 L 、 a 、 b を意味し、 L_a 、 a_a 、 b_a は、全測定箇所における色調 L 、 a 、 b の平均値を意味する。

12. 請求項1に記載の近赤外線吸収フィルムを、長さ100 m以上、幅0.5 m以上に巻き取ってなる近赤外線吸収フィルムロールであって、このロールに巻き取られている長尺フィルムは、下記測定法(B)により求められる色差 Δ (TD)の最大値が1.0以下であることを特徴とする近赤外線吸収フィルムロール。

(B) 上記フィルムの色調測定を行うに当たり、該フィルムの幅方向(TD)について、フィルム物性が安定している定常領域の一端を第1端部、他端を第2端部としたとき、第1端部の内側0.1 m以内で1番目の測定を、また、第2端部の内側0.1 m以内で最終の測定を行うと共に、1番目の測定箇所から最終の測定箇所の間で、略等間隔に3箇所測定を行い、これら5箇所の測定箇所において下記式で定義される色差 ΔE (TD)を算出する。

$$\Delta E(TD) = [(L_a - L_m)^2 + (a_a - a_m)^2 + (b_a - b_m)^2]^{1/2}$$

ここで、 L_m 、 a_m 、 b_m は、各測定箇所における色調 L 、 a 、 b を意味し、 L_a 、

a_a 、 b_a は、全測定箇所における色調 L 、 a 、 b の平均値を意味する。

13. 透明基材フィルム上に、近赤外線吸収色素、樹脂、界面活性剤および有機溶剤を含む塗布液を、塗布し、乾燥させて近赤外線吸収層を形成させる近赤外線吸収フィルムの製造方法であって、前記界面活性剤としてHLBが2～12の界面活性剤を用いると共に、この界面活性剤は前記塗布液の固形分に対し0.01～2.0質量%含まれていることを特徴とする近赤外線吸収フィルムの製造方法。

14. 上記塗布液を塗布した後の乾燥工程において、熱風による乾燥工程を2段階以上の多段に分け、第1段目の乾燥工程では、20～80℃で10秒以上120秒以下乾燥を行い、第2段目以降の最も乾燥温度の高い乾燥工程では、80～180℃で5秒以上60分以下乾燥を行うものである請求項13に記載の近赤外線吸収フィルムの製造方法。

15. 上記塗布液の塗布方法として、リバースグラビア方法を用いるものである請求項13に記載の近赤外線吸収フィルムの製造方法。

16. 上記リバースグラビア方法において、グラビアの直径を80mm以下とする請求項15に記載の近赤外線吸収フィルムの製造方法。

17. 近赤外線吸収色素、樹脂、界面活性剤および有機溶剤を含む塗布液を、透明基材フィルム上に、連続的に塗布し、乾燥して、近赤外線吸収層を形成させた近赤外線吸収フィルムを、長さ100m以上、幅0.5m以上に巻き取ってなる近赤外線吸収フィルムロールの製造方法であって、

前記界面活性剤としてHLBが2～12の界面活性剤を用いると共に、この界面活性剤は前記塗布液の固形分に対し0.01～2.0質量%含まれており、

上記塗布液を塗布し、乾燥した後に、オンラインで色調および／または特定波長の光線透過率を測定し、該測定結果に応じて塗布液の塗工条件および／または乾燥条件を調整することにより、下記測定法(A)により求められる色差 Δ (MD)の最大値を2.0以下に制御することを特徴とする近赤外線吸収フィルムロールの製造方法。

(A) 上記フィルムの色調測定を行うに当たり、該フィルムの長手方向(MD)について、フィルム物性が安定している定常領域の一端を第1端部、他端を第2端部とし

たとき、第1端部の内側2 m以内で1番目の測定を、また、第2端部の内側2 m以内で最終の測定を行うと共に、1番目の測定箇所から約10 m毎に測定を行い、各測定箇所において下記式で定義される色差 ΔE (MD) を算出する。

$$\Delta E \text{ (MD)} = [(L_a - L_m)^2 + (a_a - a_m)^2 + (b_a - b_m)^2]^{1/2}$$

ここで、 L_m 、 a_m 、 b_m は、各測定箇所における色調 L 、 a 、 b を意味し、 L_a 、 a_a 、 b_a は、全測定箇所における色調 L 、 a 、 b の平均値を意味する。

18. 上記塗布液の塗布を、グラビアロールを有するグラビアコート装置で行い、フィルム of 走行速度 F (m/分) に対する上記グラビアロールの回転速度 G (m/分) の速度比 G/F を、0.8～1.5とする請求項17に記載の近赤外線吸収フィルムロールの製造方法。

19. 上記グラビアコート装置として、リバース回転するグラビアロールによって液供給パンから塗布液をかき上げ、ドクターブレードによって余分な塗布液をかき落とす機構を有してなり、且つドクターブレードの少なくともグラビアロールと接する部分は、セラミックス製またはニッケル製である装置を用いる請求項18に記載の近赤外線フィルムロールの製造方法。

20. 近赤外線吸収色素、樹脂、界面活性剤および有機溶剤を含む塗布液を、透明基材フィルム上に、連続的に塗布し、乾燥して、近赤外線吸収層を形成させた近赤外線吸収フィルムを、長さ100 m以上、幅0.5 m以上に巻き取ってなる近赤外線吸収フィルムロールの製造方法であって、

前記界面活性剤としてHLBが2～12の界面活性剤を用いると共に、この界面活性剤は前記塗布液の固形分に対し0.01～2.0質量%含まれており、

上記塗布液をキスコート方式により塗布し、透明基材フィルムの塗布部におけるフィルム長手方向の張力を0.5 N/mm²以上1.2 N/mm²以下にすることにより、下記測定法(B)により求められる色差 Δ (TD) の最大値を1.0以下に制御することを特徴とする近赤外線吸収フィルムロールの製造方法。

(B) 上記フィルムの色調測定を行うに当たり、該フィルムの幅方向(TD)について、フィルム物性が安定している定常領域の一端を第1端部、他端を第2端部としたとき、第1端部の内側0.1 m以内で1番目の測定を、また、第2端部の内側0.1 m以内で最終の測定を行うと共に、1番目の測定箇所から最終の測定箇所の間で、略

等間隔に3箇所測定を行い、これら5箇所の測定箇所において下記式で定義される色差 ΔE (TD) を算出する。

$$\Delta E (TD) = [(L_a - L_m)^2 + (a_a - a_m)^2 + (b_a - b_m)^2]^{1/2}$$

ここで、 L_m 、 a_m 、 b_m は、各測定箇所における色調 L 、 a 、 b を意味し、 L_a 、 a_a 、 b_a は、全測定箇所における色調 L 、 a 、 b の平均値を意味する。

21. 上記塗布液の塗布を、グラビアロールを有するグラビアコート装置で行い、フィルムの走行速度 F (m/分) に対する上記グラビアロールの回転速度 G (m/分) の速度比 G/F を、0.8～1.5とする請求項20に記載の近赤外線吸収フィルムロールの製造方法。

22. 上記グラビアコート装置として、リバース回転するグラビアロールによって液供給パンから塗布液をかき上げ、ドクターブレードによって余分な塗布液をかき落とす機構を有してなり、且つドクターブレードの少なくともグラビアロールと接する部分は、セラミックス製またはニッケル製である装置を用いる請求項21に記載の近赤外線フィルムロールの製造方法。

23. 上記塗布液を塗布した後の乾燥工程において、熱風による乾燥工程を2段階以上の多段に分け、第1段目の乾燥工程では、20～80℃で10秒以上120秒以下乾燥を行い、第2段目以降の最も乾燥温度の高い乾燥工程では、80～180℃で5秒以上60分以下乾燥を行い、さらに、多段熱風乾燥工程の後に、近赤外線吸収層を構成する樹脂のガラス転移温度以下の風によって冷却する冷却工程を行うものである請求項21に記載の近赤外線吸収フィルムロールの製造方法。

24. プラズマディスプレイの前面に設置される近赤外線吸収フィルターであって、この近赤外線吸収フィルターは請求項10に記載の近赤外線フィルムを用いてなり、前記近赤外線フィルムの反射防止層が表面側に、近赤外線吸収層が前記ディスプレイ側になるように設置されて用いられるものであることを特徴とする近赤外線吸収フィルター。

図 1

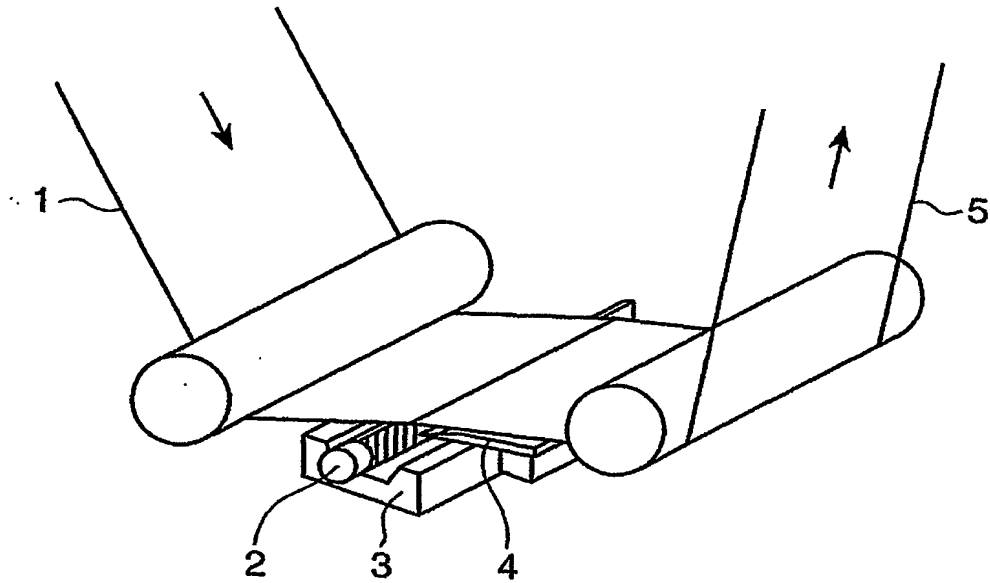


図 2

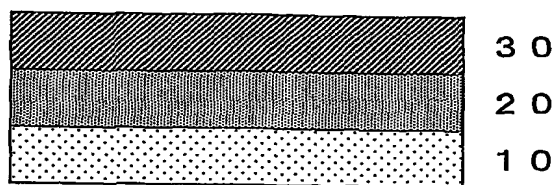


図 3

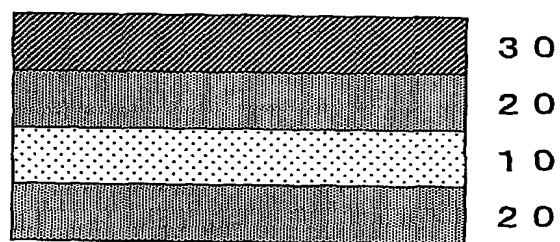


図 4

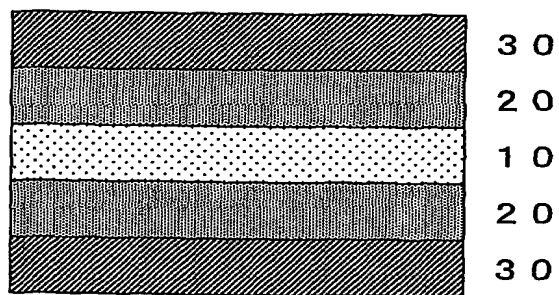
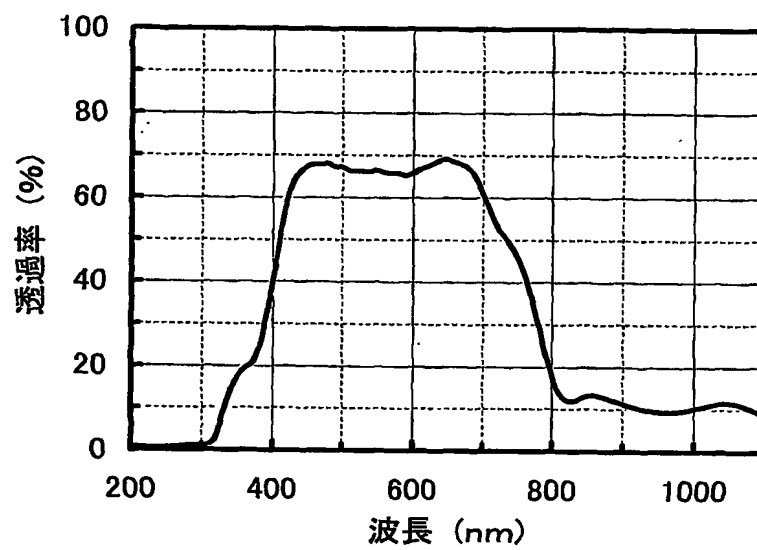


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B5/22, G01J3/46, G09F9/00, B32B27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B5/22, G01J3/46, G09F9/00, B32B27/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-200711 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 16 July, 2002 (16.07.02), Claims; Par. Nos. [0012] to [0019], [0024] to [0030]; Figs. 1 to 10 & CA 2366339 A & EP 21221627 A & US 2002-127395 A	1-24
Y	JP 2002-82219 A (Kanebo, Ltd.), 22 March, 2002 (22.03.02), Claims; Par. Nos. [0050], [0051], [0055] to [0067], [0083]; Fig. 1 & CA 2441651 A & CA 2251909 A & EP 894620 A & US 6255031 B1 & WO 97-038855 A	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 December, 2004 (28.12.04)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011788

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-60644 A (Mikuni Shikiso Kabushiki Kaisha), 26 February, 2002 (26.02.02), Par. No. [0070] (Family: none)	1,13,17,20
Y	JP 2000-212480 A (Toray Industries, Inc.), 02 August, 2000 (02.08.00), Par. Nos. [0008], [0032] (Family: none)	2
Y A	JP 6-250390 A (NOF Corp.), 09 September, 1994 (09.09.94), Par. Nos. [0043], [0054], [0055] (Family: none)	6 7
Y	JP 5-163408 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 29 June, 1993 (29.06.93), Claims; Par. No. [0024] (Family: none)	11,12,17,20
A	JP 2003-113317 A (Konica Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), Par. No. [0151] (Family: none)	14,23
Y A	JP 11-167350 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 June, 1999 (22.06.99), Par. Nos. [0023], [0024] (Family: none)	15,16,18,21 19,22
Y	JP 2003-222704 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 August, 2003 (08.08.03), Par. Nos. [0048] to [0050] (Family: none)	15,16,19,22
Y	JP 2000-241933 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims; Par. Nos. [0024] to [0027] (Family: none)	18,21
Y	JP 2001-1664 A (Think Laboratory Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Par. No. [0013]; Fig. 1 (Family: none)	19,22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G02B 5/22 G01J 3/46 G09F 9/00 B32B 27/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G02B 5/22 G01J 3/46 G09F 9/00 B32B 27/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-200711 A (日清紡績株式会社) 2002. 07. 16, 特許請求の範囲、段落番号0012-0019、0024-30、図1-10&CA 2366339A &EP 21221627A &US 2002-127395A	1-24
Y	J P 2002-82219 A (カネボウ株式会社) 2002. 03. 22, 特許請求の範囲、段落番号0050, 0051, 0055-0067, 0083、図1&CA 2441651A &CA 2251909A &EP 894620A &US 6255031B1 &WO 97-038855A	1-24
Y	J P 2002-60644 A (御国色素株式会社) 2002.	1, 13, 1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 28. 12. 2004

国際調査報告の発送日 25. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 竹村 真一郎
 2V 9810
 電話番号 03-3581-1101 内線 6530

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	02. 26, 段落番号0070 (ファミリーなし) JP 2000-212480 A (東レ株式会社) 2000. 0 8. 02, 段落番号0008、0032 (ファミリーなし)	7、20 2
Y A	JP 6-250390 A (日本油脂株式会社) 1994. 0 9. 09, 段落番号0043、0054、0055 (ファミリーなし)	6 7
Y	JP 5-163408 A (ダイセル化学工業株式会社) 199 3. 06. 29, 特許請求の範囲、段落番号0024 (ファミリー なし)	11、12、 17、20
A	JP 2003-113317 A (コニカ株式会社) 2003. 04. 18, 段落番号0151 (ファミリーなし)	14、23
Y A	JP 11-167350 A (三菱化学株式会社) 1999. 0 6. 22, 段落番号0023、0024 (ファミリーなし)	15、16、 18、21 19、22
Y	JP 2003-222704 A (富士写真フイルム) 200 3. 08. 08, 段落番号0048-0050 (ファミリーなし)	15、16、 19、22
Y	JP 2000-241933 A (三菱製紙株式会社) 200 0. 09. 08, 特許請求の範囲、段落番号0024-0027 (ファミリーなし)	18、21
Y	JP 2001-1664 A (株式会社シンク・ラボラトリー) 2001. 01. 09, 段落番号0013、図1 (ファミリーなし)	19、22